



Etude des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie femtoseconde

Benoit Dacosta Fernandes

► To cite this version:

Benoit Dacosta Fernandes. Etude des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie femtoseconde. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Bordeaux, 2015. Français. NNT : 2015BORD0047 . tel-01215469

HAL Id: tel-01215469

<https://theses.hal.science/tel-01215469>

Submitted on 14 Oct 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Benoit DACOSTA FERNANDES**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : LASERS, MATIÈRES et NANOSCIENCES

**Etude des propriétés électroniques et vibrationnelles
de nano-objets métalliques et hybrides
par spectroscopie femtoseconde**

Soutenue le 03 Avril 2015

Après avis de :

M. Pierre-Michel ADAM
M. Lucien SAVIOT

Professeur à l'Université Technologique de Troyes
Directeur de Recherche au CNRS, Dijon

Rapporteur
Rapporteur

M. Serge RAVAINÉ
M. Arnaud ARBOUET
M. Jean OBERLÉ
M. Pierre LANGOT
M. Julien BURGIN

Professeur à l'Université de Bordeaux
Chargé de Recherche au CNRS, Toulouse
Professeur à l'Université de Bordeaux
Maître de conférences à l'Université de Bordeaux
Maître de conférences à l'Université de Bordeaux

Président
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Remerciement

Le travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) de l'Université de Bordeaux, durant la période 2011-2014. Je tiens à remercier Jean-Pierre DELVILLE, directeur de ce laboratoire, de m'avoir accueilli et permis de travailler dans de très bonnes conditions.

Je remercie infiniment Lucien SAVIOT et Pierre-Michel ADAM pour avoir accepté de juger mon travail de thèse en tant que rapporteur, mais également Arnaud ARBOUET d'avoir pris part au jury de soutenance et Serge RAVAINÉ d'avoir bien voulu présider ce jury de soutenance.

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Jean OBERLE de m'avoir accordé sa confiance, il y a trois ans, en acceptant de m'accueillir dans son équipe (NOG). Malgré sa charge de directeur adjoint du laboratoire, il a toujours su être disponible et ouvert aux questions notamment sur ma dernière année de thèse, sur l'étude électronique de nano-systèmes hybrides, qui fut un sujet de travail passionnant.

Je voudrais aussi remercier Pierre LANGOT pour son aide et sa disponibilité au cours de ces années de thèse, malgré la séparation de trois étages. Son sens de l'humour, accompagné de métaphore sportive m'ont permis de travailler dans un environnement agréable

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Julien BURGIN de m'avoir guidé, aidé tout au long de ce travail de thèse et initié au métier d'expérimentateur. Sa disponibilité, sa patience et sa gentillesse m'ont non seulement permis de bénéficier d'un encadrement très complet au quotidien, dans un environnement sérieux et convivial, mais aussi permis de développer mes connaissances dans le monde des nanosciences.

J'associe à ces remerciements Yann LOUYER, que j'ai eu la chance de côtoyer pendant mes années au sein du laboratoire.

Je tiens également à remercier les différents collaborateurs qui ont contribué à ce travail de thèse, notamment Mona TREGUER-DELAPIERRE, Aurélie LE BEULZE et Miguel SPUCH-CALVAR de l'ICMCB, Noélia VILAR-VIDAL du CRPP et Ivan SHUPYK du LOMA qui ont fourni un travail de grande qualité dans la synthèse chimique des nombreux échantillons que nous avons obtenus, facilitant leur étude expérimentale.

Je remercie l'ensemble du personnel du LOMA sans qui le bon déroulement de cette thèse n'aurait été possible, et plus particulièrement les membres des services techniques et administratifs du laboratoire entre autre Marc TONDUSSEON pour son aide précieuse lorsqu'il y avait des petits problèmes sur le laser ou les chillers, les informaticiens Richard PERRIER, Hassan AKRACH et Alain BLUCK, les électroniciens William BENHARBONE et Sébastien CASSAGNERE alias Tic et Tac !!!, les mécaniciens Eddie MAILLARD, Sandra BOSIO et Levi HAELMAN pour leur disponibilité et leur aide pour la fabrication de nouvelles pièces pour le montage expérimental.

Je remercie également Fabien MOROTE, alias BOB !!!!! avec qui une forte complicité s'est très vite installé, et qui est devenu un ami au fil des années. Son soutien a certainement contribué au bon déroulement de travail de thèse. Les moments passés en salle de manip à écouter « chante France » pendant l'alignement du laser et pendant l'acquisition des images TEM resteront gravés dans ma mémoire mais également les cafés du matin de 9h et ceux de 13h45 à se raconter les potins, me manqueront.

Tout au long de ces trois années, j'ai eu le plaisir et la chance de rencontrer un certain nombre de permanent, de thésard et de post-docs. En tout premier lieu je souhaite remercier vivement Thomas dit le nouveau, Rokhaya, Benji, Geoffrey, Boss, Pedro, Julien P, Sylvia, Laura, Tini, François, Hatim, Bin, Ibtissem, Christine, Ulysse qui ont contribué à mon intégration au sein du laboratoire, et avec qui pour certain j'ai passé de nombreux et agréables moments au sein ou en dehors du laboratoire ou sur le terrain du Casino Arena, mais également à ceux qui sont arrivés au cours de mon passage au LOMA, Bertrand, David, Marion M, Rim, Antoine, Alex, J'en oublie certainement, dans ce cas merci à TOUS et je vous souhaite toute la réussite possible.

Je voudrais également remercier tous mes amis bordelais et bayonnais, qui m'ont encouragé et accompagné durant ces trois années de thèses.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à ma famille qui m'a soutenu tout au long de mon parcours. Leur soutien indéfectible et leur grande patience m'ont permis d'en arriver ici aujourd'hui.

Table des matières

INTRODUCTION	7
Références.....	9
CHAPITRE 1 : PROPRIETES ELECTRONIQUES ET OPTIQUES DE METAUX NOBLES	11
I. Structure de bandes électroniques	11
I.1 Structure de bandes électroniques	11
I.2 Propriétés du réseau : les phonons	14
II. Propriétés optiques des métaux massifs	15
II.1 Contributions intrabandes : modèle de Drude.....	15
II.2 Absorption interbande : contribution des électrons de la bande d	17
III. Propriétés optiques des métaux nobles confinés.....	18
III.1 Confinement électronique d'une sphère métallique	19
III.2 Confinement diélectrique : résonance plasmon de surface	20
III.3 Propriétés de la résonance plasmon : milieu composite	22
III.4 Propriétés de la résonance plasmon de surface : effet de forme	23
IV. Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique	24
IV.1 Mise hors équilibre	25
IV.2 Evolution de la distribution électronique	26
IV.3 Suivi optique du retour à l'équilibre.....	26
V. Conclusion.....	27
Références	28
Chapitre 2 : Dispositif expérimental et échantillons étudiés	31
I. Dispositif expérimental.....	31
I.1 Spectroscopie linéaire	31
I.1.1 Absorption stationnaire	31
I.1.2 Emission stationnaire	32
I.2 Spectroscopie résolue en temps	33
I.2.1 Dispositif de spectroscopie « pompe-sonde » femtoseconde résolue en temps	33
I.2.2 Mesures optiques et susceptibilité diélectrique des nanoparticules métalliques	35
I.2.3 Dispositif de fluorescence résolue en temps	37
I.3 Source laser femtoseconde	38
II. Présentation des différents échantillons étudiés.....	42
II.1 Nano-triangles d'argent.....	42
II.2 Bipyrames d'or et bipyramide cœur-coquille or-argent	44

II.3	Nano-sphères métalliques recouvertes de coquilles de silice : Ag@SiO ₂ et Au@SiO ₂	47
II.4	Nano-systèmes hybrides ZnO-Ag	51
	Références	61

Chapitre 3 : Dynamique électronique des échanges d'énergie électron-phonon dans des nano-triangles bidimensionnels 63

I.	Etude optique femtoseconde de la dynamique électron-phonon	63
I.1	Changement de la constante diélectrique	63
I.2	Température équivalente d'excitation	65
I.3	Le modèle à deux températures	66
I.4	Transition entre régime de forte perturbation et faible perturbation	68
II.	Effet du confinement sur la thermalisation électron-réseau	71
II.1	Thermalisation électron-phonon de nano-sphères d'argent en régime de faible perturbation	71
II.2	Détermination du rapport surface sur volume dans des nano-triangles	72
II.3	Thermalisation électron-phonon sur des systèmes 2D : nano-triangles d'argent	76
III.	Conclusion	79
	Références	81

Chapitre 4 : Dynamique vibrationnelle de nano-objets métalliques, bimétalliques et hybrides 83

I.	Modes de vibration d'une nanoparticule métallique	83
I.1	Elasticité des milieux continus : tenseurs des déformations et des contraintes	83
I.2	Résolution de l'équation de Navier-Stokes en symétrie sphérique	85
I.2.1	Cas de la sphère	85
I.2.2	Cas des systèmes cœur-coquille	89
I.3	Résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un cylindre	91
I.4	Excitation et détection des modes de vibration acoustiques de nanoparticules métalliques par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde	92
I.4.1	Mécanisme d'excitation	92
I.4.2	Détection des vibrations	94
II.	Modes de vibration de bipyramides d'or et étude de leur modification sous un dépôt d'argent	95
II.1	Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de bipyramides d'or	96
II.1.1	Evolution des périodes de vibration acoustiques en fonction de la taille	96
II.1.2	Etude de l'amortissement du mode fondamental longitudinal	100
II.1.3	Etude de l'amplitude des modes de vibration	101
II.2	Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de bipyramides d'or recouvertes d'argent	104
II.2.1	Evolution des modes de vibration en fonction de l'argent déposé	104

II.2.2	Evolution des amplitudes de vibration en fonction de l'argent déposé.....	109
III.	Oscillations acoustiques de nanoparticules cœur-coquille : Ag@SiO ₂ et Au@SiO ₂	114
III.1	Etude résolue en temps de vibrations acoustiques de nanoparticules Ag@SiO ₂	114
III.2	Etude résolue en temps de vibrations acoustiques de nanoparticules Au@SiO ₂ .	117
IV.	Conclusion.....	118
	Références.....	119

Chapitre 5 : Etude de la dynamique électronique de nano-systèmes hybrides semi-conducteur-métal 123

I.	Dynamiques de relaxation des nanoparticules de ZnO et d'argent	123
I.1	Etude des nanoparticules ZnO.....	123
I.1.1	Spectroscopie d'absorption transitoire pompe-sonde femtoseconde	123
I.1.2	Fluorescence résolue en temps	128
I.2	Etude des nanoparticules d'Argent	131
II.	Dynamique électronique des nano-systèmes hybrides Janus ZnO-Ag.....	132
II.1	Dynamique de ZnO-Ag en configuration $2\omega/2\omega$	133
II.1.1	Dynamique aux temps longs.....	133
II.1.2	Dynamique aux temps courts	134
II.2	Dynamique de ZnO-Ag en configuration $\omega/2\omega$	138
II.2.1	Mise en évidence d'un transfert de charge du métal vers le semi-conducteur.....	138
II.2.2	Effet du transfert de charge sur la dynamique des interactions électroniques des systèmes hybrides ZnO-Ag.	140
II.3	Interprétation et discussion.....	142
III.	Conclusion.....	144
	Références.....	146
	Conclusion.....	151

Introduction

Les propriétés physiques d'un solide homogène sont généralement associées à des longueurs caractéristiques intrinsèques aux matériaux telles que le libre parcours moyen pour le mouvement des électrons, la longueur de Debye pour les modes de vibrations du réseau, la longueur de Fermi pour les états électroniques, la longueur d'écrantage ou la longueur de délocalisation de charges. Ces longueurs traduisent les contraintes que la structure et la composition du matériau imposent aux charges et aux quasi-particules. Lorsque la taille d'un objet est bien plus grande que ces longueurs, les conditions aux limites à la surface jouent un rôle négligeable et l'objet tend à se comporter alors comme un matériau massif qui peut être décrit par une approche de type « physique du solide ». En revanche, pour des tailles suffisamment réduites, c'est-à-dire pour des dimensions inférieures ou de l'ordre de grandeurs de ses longueurs caractéristiques, les conditions aux limites imposées par sa surface deviennent importantes et peuvent modifier significativement ses propriétés. Celles-ci sont dépendantes de la taille, de la morphologie et de l'environnement local du matériau. De nouveaux effets vont ainsi apparaître dans le domaine nanométrique en fonction des caractéristiques propres aux nano-objets, modifiant leurs réponses électronique, vibrationnelle, thermique ou optique. Pour les agrégats métalliques, le confinement modifie leur réponse optique et se traduit par l'apparition de nouvelles résonances dans le domaine visible appelées résonances plasmons de surface.

Connus et exploités depuis l'antiquité pour leurs propriétés optiques spectaculaires, notamment dans les céramiques et les vitraux [1, 2], les nanoparticules métalliques font aujourd'hui l'objet d'études intenses tant pour la compréhension des mécanismes à l'origine de leurs nouvelles propriétés que pour leur utilisation dans diverses applications. En effet, les progrès réalisés en chimie colloïdale ont permis l'émergence de nouvelles nanoparticules de formes, de structures et de compositions variées afin de répondre à des demandes spécifiques. L'étude de leurs propriétés électroniques et vibrationnelles en fonction de leurs propriétés géométriques permet d'identifier les paramètres importants qui génèrent les modifications de leurs propriétés intrinsèques. Ces études ont donné lieu à l'élaboration de nombreuses applications dans différents domaines telle que la catalyse chimique [3, 4], le marquage biologie [5-8], le traitement du cancer [9-12], le stockage de données [13], la photonique [14-16], l'optoélectronique [17, 18], la nano-optique [19, 20], la photovoltaïque [21], la nanoélectronique [22, 23].

L'étude de ces objets a ouvert la voie au développement de nano-systèmes hybrides qui suscitent de nos jours, un fort intérêt tant au niveau fondamental qu'au niveau des applications technologiques. En effet, l'intégration des différentes propriétés intrinsèques de chaque composant au sein d'une même entité, (notamment les propriétés plasmoniques d'un métal et les propriétés quantiques d'un semi-conducteur), provoque l'apparition (ou la disparition) de nouvelles propriétés électroniques et optiques via un couplage entre les différents constituants. La modélisation et la compréhension des interactions entre les différents composants d'un nano-système hybride ont conduit à l'émergence et au développement de nombreuses applications et offrent de nouvelles perspectives technologiques et biomédicales [24-26].

L'étude des mécanismes d'interaction des électrons avec leur environnement qui régit les propriétés intrinsèques des nanoparticules métalliques et hybrides a été rendue possible avec le développement des lasers impulsions femtosecondes et des techniques optiques résolues en temps de type pompe-sonde. Dans ce type d'expériences, une première impulsion dite de pompe réalise une excitation sélective des électrons alors que le suivi du retour à l'équilibre des électrons et de leurs interactions est observé par une impulsion retardée, dite de sonde. Cette technique a

permis d'obtenir de très grandes résolutions temporelles en raison de la courte durée des impulsions (femtoseconde), et de mener des investigations sur la dynamique électronique et vibrationnelle des solides sur des échelles de temps allant de la dizaine de femtosecondes à la centaine de picosecondes. Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les dynamiques électroniques et vibrationnelles dans divers nano-objets métalliques, bimétalliques et hybrides (métal/semi-conducteur) de diverses morphologies et compositions afin d'étudier d'une part, l'impact du confinement électronique sur la thermalisation du gaz d'électrons chaud vers le réseau de la nanoparticule ainsi que l'impact de l'environnement local sur les modes de vibrations acoustiques et, d'autre part d'étudier l'impact du couplage des propriétés plasmoniques du métal et des propriétés quantiques du semi-conducteur sur les propriétés électroniques du système.

Dans le chapitre 1, nous présenterons quelques éléments théoriques nécessaires à la modélisation des propriétés électroniques et vibrationnelles des métaux ainsi que leur lien avec la réponse optique, puis nous aborderons leurs modifications provoquées par le confinement électronique et diélectrique.

Dans le chapitre 2, nous présenterons les systèmes expérimentaux utilisés au cours de cette thèse, pour l'étude des nano-objets métalliques et hybrides ; en premier lieu un spectromètre d'absorption et un spectrofluorimètre qui nous ont permis de caractériser les propriétés optiques stationnaires, puis les dispositifs de spectroscopie pompe-sonde et de fluorescence résolue en temps basés sur une source laser femtoseconde (un oscillateur Titane : Saphir) qui permettent de suivre, après excitation optique, le retour à l'équilibre des nano-objets étudiés en vue d'obtenir des informations sur les processus de relaxation mis en jeu. Enfin, nous présenterons les différents échantillons que nous avons étudiés en présentant les techniques de fabrication utilisées et les résultats de leur caractérisation.

Dans le chapitre 3, nous évoquerons la dynamique de transfert d'énergie électron-réseau dans les agrégats métalliques et plus particulièrement les effets de taille, puis nous étudierons cette dynamique dans des systèmes métalliques bidimensionnels (nano-triangles d'argent) pour observer les effets de forme sur les interactions électron-phonon et notamment l'impact du confinement électronique (effet de surface) sur le couplage électron-phonon dont la modélisation représente toujours un challenge théorique.

Dans le chapitre 4, nous étudierons les modes de vibration acoustiques de nano-objets métalliques de forme bipyramidale afin d'étudier leurs évolutions suite à un dépôt d'argent en vue d'applications dans le domaine des nano-balances. Nous étudierons les vibrations de systèmes cœur-coquille afin d'estimer l'impact de l'encapsulation de particules métalliques sphériques par de la silice sur les vibrations et plus particulièrement aux capacités de notre technique expérimentale à sonder la nature du contact mécanique de l'interface métal-silice.

Dans le chapitre 5, nous aborderons la dynamique électronique dans des systèmes hybrides métal/semi-conducteur afin d'observer, d'une part, les transferts de charge et les échanges d'énergie entre les deux composants et d'autre part, les modifications des propriétés intrinsèques de chaque constituant sous l'influence de l'autre élément. Ces nano-systèmes hybrides sont extrêmement prometteurs pour de nombreuses applications car ils combinent plusieurs propriétés dans un même nano-objet, notamment les propriétés de confinement quantique des semi-conducteurs et les propriétés plasmoniques du métal.

Références

1. P. Colomban, M.-P. Etcheverry, M. Asquier, M. Bounichou and A. Tournié, "*Raman identification of ancient stained glasses and their degree of deterioration*", Journal of Raman Spectroscopy **37** (5), 614-626 (2006).
2. T. Pradell, J. Molera, C. Bayés and P. Roura, "*Luster decoration of ceramics: mechanisms of metallic luster formation*", Applied Physics A **83** (2), 203-208 (2006).
3. A. T. Bell, "*The Impact of Nanoscience on Heterogeneous Catalysis*", Science **299** (5613), 1688-1691 (2003).
4. V. Polshettiwar, "*Nanomaterials in Catalysis . Edited by Philippe Serp and Karine Philippot*", Angewandte Chemie International Edition **52** (43), 11199-11199 (2013).
5. J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, "*Biosensing with plasmonic nanosensors*", Nat Mater **7** (6), 442-453 (2008).
6. M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez and Y. Xia, "*Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications*", Chemical Society Reviews **35** (11), 1084-1094 (2006).
7. D. A. Schultz, "*Plasmon resonant particles for biological detection*", Current Opinion in Biotechnology **14** (1), 13-22 (2003).
8. A. Tiwari, *Recent Developments in Bio-nanocomposites for Biomedical Applications*. (Nova Science Publishers, 2010).
9. I. H. El-Sayed, X. Huang and M. A. El-Sayed, "*Selective laser photo-thermal therapy of epithelial carcinoma using anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles*", Cancer Letters **239** (1), 129-135 (2006).
10. P. Fortina, L. J. Kricka, D. J. Graves, J. Park, T. Hyslop, F. Tam, N. Halas, S. Surrey and S. A. Waldman, "*Applications of nanoparticles to diagnostics and therapeutics in colorectal cancer*", Trends in Biotechnology **25** (4), 145-152 (2007).
11. A. M. Gobin, M. H. Lee, N. J. Halas, W. D. James, R. A. Drezek and J. L. West, "*Near-Infrared Resonant Nanoshells for Combined Optical Imaging and Photothermal Cancer Therapy*", Nano Letters **7** (7), 1929-1934 (2007).
12. D. P. O'Neal, L. R. Hirsch, N. J. Halas, J. D. Payne and J. L. West, "*Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles*", Cancer Letters **209** (2), 171-176 (2004).
13. P. Zijlstra, J. W. M. Chon and M. Gu, "*Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods*", Nature **459** (7245), 410-413 (2009).
14. V. I. Klimov, A. A. Mikhailovsky, S. Xu, A. Malko, J. A. Hollingsworth, C. A. Leatherdale, H.-J. Eisler and M. G. Bawendi, "*Optical Gain and Stimulated Emission in Nanocrystal Quantum Dots*", Science **290** (5490), 314-317 (2000).

15. R. Kolesov, B. Grotz, G. Balasubramanian, R. J. Stohr, A. A. L. Nicolet, P. R. Hemmer, F. Jelezko and J. Wrachtrup, "*Wave-particle duality of single surface plasmon polaritons*", Nat Phys **5** (7), 470-474 (2009).
16. A. V. Akimov, A. Mukherjee, C. L. Yu, D. E. Chang, A. S. Zibrov, P. R. Hemmer, H. Park and M. D. Lukin, "*Generation of single optical plasmons in metallic nanowires coupled to quantum dots*", Nature **450** (7168), 402-406 (2007).
17. A. L. Falk, F. H. L. Koppens, C. L. Yu, K. Kang, N. de Leon Snapp, A. V. Akimov, M.-H. Jo, M. D. Lukin and H. Park, "*Near-field electrical detection of optical plasmons and single-plasmon sources*", Nat Phys **5** (7), 475-479 (2009).
18. Koller D.M, HohenauA, DitlbacherH, GallerN, ReilF, AusseneggF.R, LeitnerA, ListE.J.W and KrennJ.R, "*Organic plasmon-emitting diode*", Nat Photon **2** (11), 684-687 (2008).
19. S. I. Bozhevolnyi, V. S. Volkov, E. Devaux, J.-Y. Laluet and T. W. Ebbesen, "*Channel plasmon subwavelength waveguide components including interferometers and ring resonators*", Nature **440** (7083), 508-511 (2006).
20. B. Lamprecht, J. R. Krenn, G. Schider, H. Ditlbacher, M. Salerno, N. Felidj, A. Leitner, F. R. Aussenegg and J. C. Weeber, "*Surface plasmon propagation in microscale metal stripes*", Applied Physics Letters **79** (1), 51-53 (2001).
21. V. E. Ferry, L. A. Sweatlock, D. Pacifici and H. A. Atwater, "*Plasmonic Nanostructure Design for Efficient Light Coupling into Solar Cells*", Nano Letters **8** (12), 4391-4397 (2008).
22. N. Engheta, A. Salandrino and A. Alù, "*Circuit Elements at Optical Frequencies: Nanoinductors, Nanocapacitors, and Nanoresistors*", Physical Review Letters **95** (9), 095504 (2005).
23. N. Weiss, T. Cren, M. Epple, S. Rusponi, G. Baudot, S. Rohart, A. Tejeda, V. Repain, S. Rousset, P. Ohresser, F. Scheurer, P. Bencok and H. Brune, "*Uniform Magnetic Properties for an Ultrahigh-Density Lattice of Noninteracting Co Nanostructures*", Physical Review Letters **95** (15), 157204 (2005).
24. P. V. Kamat, "*Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters[†]*", The Journal of Physical Chemistry C **112** (48), 18737-18753 (2008).
25. Y. Shemesh, J. E. Macdonald, G. Menagen and U. Banin, "*Synthesis and Photocatalytic Properties of a Family of CdS-PdX Hybrid Nanoparticles*", Angewandte Chemie International Edition **50** (5), 1185-1189 (2011).
26. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, "*Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*", Journal of the American Chemical Society **126** (15), 4943-4950 (2004).

Chapitre 1 : Propriétés électroniques et optiques de métaux nobles

Le travail réalisé dans cette thèse concerne l'étude, par des méthodes optiques, des mécanismes fondamentaux d'interactions électroniques et de vibrations acoustiques dans des nano-objets de métaux nobles tels que l'or et l'argent, ainsi que dans des systèmes hybrides métal-diélectrique et métal-semi-conducteur. L'étude et la compréhension des propriétés électroniques de ces nano-objets est primordiale car elles sont à l'origine de leurs propriétés physiques, et plus particulièrement de leurs propriétés optiques qui ont fait l'objet de très nombreuses études en régime stationnaire, en particulier pour les métaux nobles massifs [1, 2] et confiné [3-8]. L'étude des propriétés dynamiques de ces nano-objets a remarquablement progressée grâce au développement des sources lasers ultra-brèves qui permettent d'étudier certains aspects des propriétés électroniques propres aux métaux nobles confinés à travers l'étude de la modification des propriétés optiques de ces nano-objets suite à une mise hors équilibre réalisée par une excitation ultra-brève. Dans ce chapitre, nous allons tout d'abord présenter brièvement les propriétés électroniques et optiques des métaux nobles massifs ainsi que leurs modifications provoquées par le confinement électronique et diélectrique, puis nous présenterons dans une deuxième partie la mise hors équilibre électronique de ces métaux et les modifications des propriétés optiques occasionnées.

I. Propriétés générales des métaux nobles

Les métaux nobles tels que l'or et l'argent sont constitués d'atomes possédant des structures électroniques semblables avec leurs orbitales d remplies et un électron sur une orbitale s . Ce sont ces électrons qui, délocalisés dans le réseau cristallin de type cubique à face centrées (cfc), forment la bande de conduction. Les caractéristiques générales de l'or et l'argent sont rappelées dans le tableau 1.1

Métal	Configuration électronique	a (Å)	$n_e(10^{22} \text{ cm}^{-3})$
Ag	[Ag] $4d^{10}5s^1$	4.08	5.86
Au	[Au] $4f^{14}5d^{10}6s^1$	4.07	5.90

Tableau 1. 1 : Caractéristiques générales des métaux nobles d'argent et d'or : structure électronique, pas réticulaire a et densité d'électrons de conduction n_e .

I.1 Structure de bandes électroniques

Ces métaux possèdent une structure de bandes similaire (figure 1. 1), composée de cinq bandes de valences appelées bandes d (car essentiellement formées des niveaux électroniques provenant des orbitales d des atomes) et d'une bande s - p à moitié pleine dite de conduction (figure 1. 2). Celle-ci présente une dispersion quasi-parabolique, les électrons de conduction peuvent être considérés comme libres. Leur relation de dispersion peut donc s'écrire [9] :

$$E(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{eff}} \quad (1.1)$$

Pour prendre en compte la dispersion réelle de l'énergie dans le cristal, la masse de l'électron est remplacé par sa masse effective définie à partir de la courbure de bande par :

$$m_{eff} = \hbar^2 / \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (1.2)$$

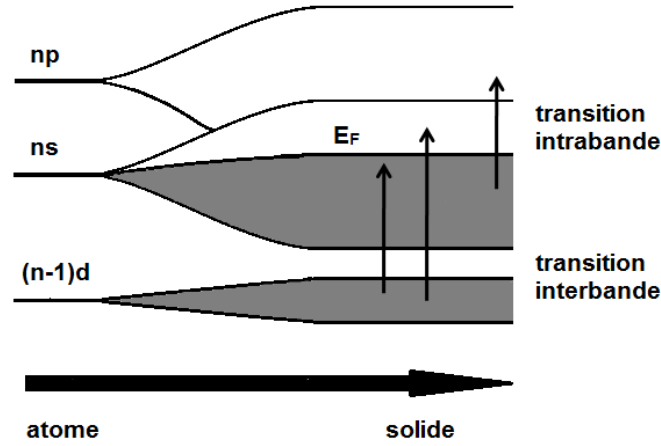


Figure 1. 1 : Représentation schématique de la transition de la structure électronique atomique vers la structure électronique du solide pour les métaux nobles.

La densité d'états autour de l'énergie E dans la bande de conduction s'écrit :

$$\rho(E) = \frac{\partial N}{\partial E} = \frac{V}{2m} \left(\frac{2m_{eff}}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{E} \quad (1.3)$$

L'énergie de Fermi E_F , définie comme la plus grande des énergies des états électroniques occupés à température nulle, s'écrit :

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m_{eff}} = \frac{\hbar^2}{2m_{eff}} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (1.4)$$

où n_e est la densité d'électrons de conduction dans le métal. On définit de même la température de Fermi T_F , qui est la température telle que $k_B T_F = E_F$.

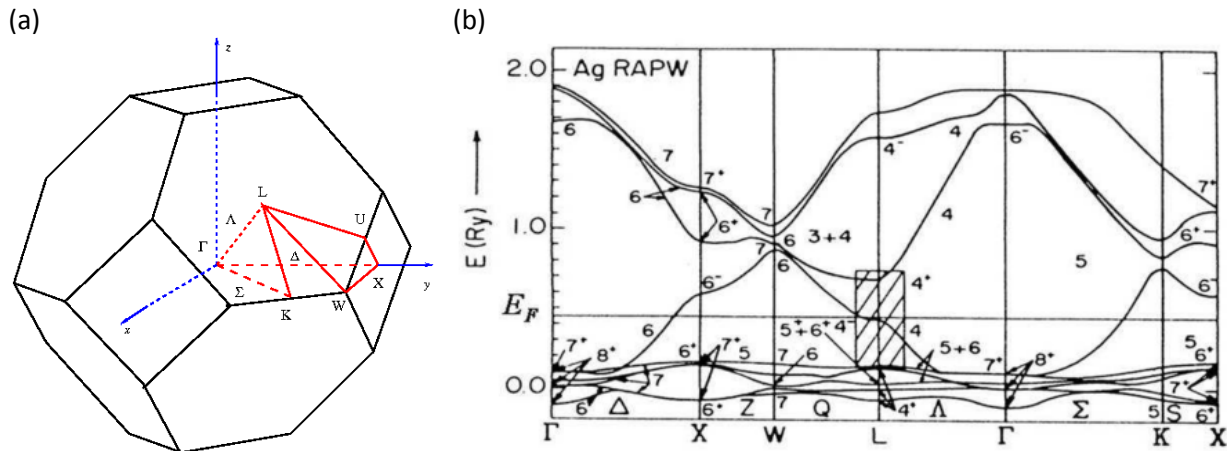


Figure 1. 2 : (a) Zone de Brillouin pour une structure cristalline cfc. (b) Structure de bande calculée de l'argent. La zone hachurée au niveau du point L correspond au seuil des transitions interbandes. La ligne droite correspond à l'énergie de Fermi [10].

En première approximation, on peut supposer que la surface de Fermi correspond dans le réseau réciproque à une sphère de rayon $k_F = \sqrt{2mE}/\hbar$ (voir figure 1. 2a et figure 1. 3). Cette approximation est très bonne en dehors des points L, où la surface de Fermi coïncide avec la surface de Brillouin (figure 1. 3).

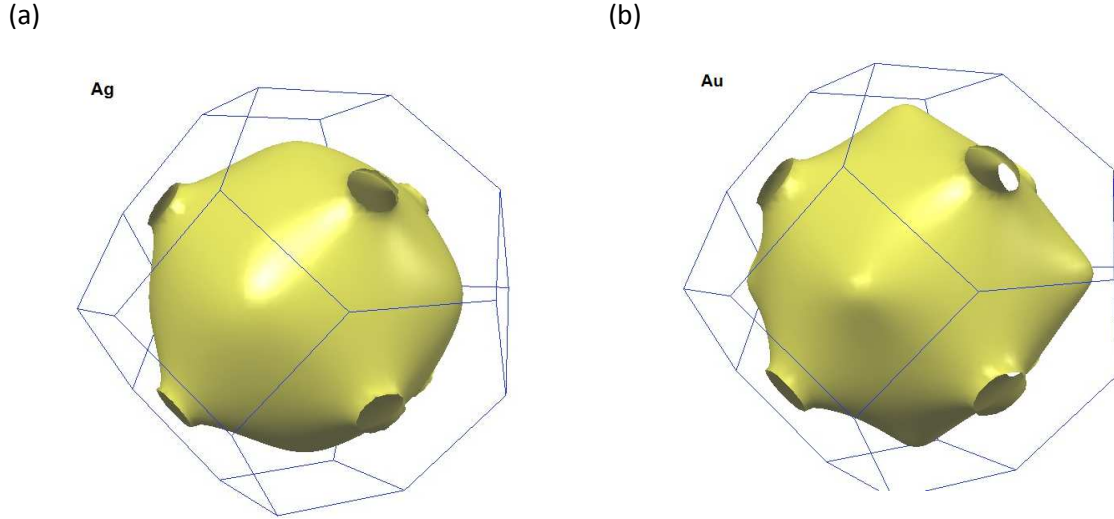


Figure 1. 3 : Allure de la surface de Fermi dans la première zone de Brillouin pour l'argent (a) et l'or (b) [11].

Métal	m_{eff}/m	E_F (eV)	k_F (cm^{-1})	T_F (K)
Ag	1	5.49	1.20	63800
Au	1	5.53	1.21	64200

Tableau 1. 2 : Caractéristiques électroniques des métaux nobles (or et argent) : rapport entre la masse effective et la masse réelle de l'électron, énergie de Fermi E_F , vecteur d'onde de Fermi k_F , et température de Fermi T_F .

La probabilité d'occupation d'un état d'énergie à la température T_e est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f_T(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T_e} + 1} \quad (1.5)$$

où l'on a assimilé le potentiel chimique à l'énergie de Fermi, ceci étant valable tant que $T_e \ll T_F$ ce qui est toujours le cas dans notre étude. On peut définir la capacité thermique volumique du gaz d'électrons de conduction par :

$$C_e = \frac{1}{V} \frac{\partial u_e}{\partial T_e} = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} \varepsilon \rho(\varepsilon) \frac{\partial f_{T_e}(\varepsilon)}{\partial T_e} d\varepsilon \quad (1.6)$$

où u_e est l'énergie interne du système. Cette intégrale peut se calculer analytiquement, dans la limite $k_B T_e \ll E_F$, dans l'approximation d'une fonction $f_{T_e}(\varepsilon)$ piquée autour de E_F . Nous obtenons alors :

$$C_e(T_e) \approx \frac{\pi^2 n_e k_B}{2T_F} T_e = C_0 T_e \quad (1.7)$$

I.2 Propriétés du réseau : les phonons

La structure cristalline des métaux nobles ne contient qu'un seul atome par maille élémentaire. Les modes de vibration sont donc tous de types acoustiques, c'est à-dire qu'ils ont une fréquence nulle pour un vecteur d'onde q nul. Trois branches existent pour chaque vecteur d'onde : deux branches transverses, notées T_1 et T_2 et une branche longitudinale notée L . Toutes les vibrations peuvent être décrites en limitant les vecteurs d'onde à la première zone de Brillouin, il y a donc N modes propres de vibration par branche, où N est le nombre d'atomes formant le cristal.

La relation de dispersion des phonons est difficile à calculer du fait des interactions entre atomes non consécutifs et des non-linéarités dans les potentiels d'interaction liant ces atomes. Trois modèles simplifiés existent pour décrire cette relation de dispersion :

- Le modèle sinusoïdal qui ne prend en compte que les interactions linéaires entre plus proches voisins, on obtient :

$$\omega(q) = \omega_M \left| \sin\left(\frac{q}{2a}\right) \right| \quad (1.8)$$

où a est le pas du réseau dans la direction de propagation \vec{q} et ω_M est la fréquence maximale.

- Le modèle de Debye est une approximation linéaire du modèle précédent pour les faibles vecteurs d'ondes :

$$\omega(q) = v_s q \quad (1.9)$$

Cette relation permet d'obtenir la vitesse du son v_s dans la direction de propagation \vec{q} pour la branche de dispersion considérée. Dans ce modèle, nous ajoutons souvent une hypothèse d'isotropie car il est nécessaire de limiter le nombre de vecteurs d'ondes autorisés afin que seuls N modes existent. Le plus grand de ces vecteurs d'onde est appelé vecteur d'onde de Debye :

$$q_D = (6\pi^2 n_i)^{1/3} = \left(\frac{2}{Z}\right)^{3/2} k_F \quad (1.10)$$

ou Z est la valence du métal ($Z = 1$ pour les métaux nobles) et n_i est le nombre d'ions par unité de volume. La fréquence maximale des phonons correspondant est $\omega_D = v_s q_D$. Ceci permet de calculer la température de Debye, $T_D = \hbar v_s q_D / k_B$ qui donne un ordre de grandeur de la température au-delà de laquelle nous pouvons considérer que tous les modes de phonon sont excités. Pour l'or et l'argent, elle vaut respectivement 170 K et 225 K [12]. La capacité thermique du réseau est alors donnée par la loi de Dulong-Petit :

$$C_L = 3Nk_B \quad (1.11)$$

- Le modèle d'Einstein correspond à des modes optiques et suppose que tous les phonons ont la même fréquence indépendamment de q . Appliqué à des modes acoustiques, il donne tout de même de bons résultats et permet de retrouver la loi de Dulong-Petit. A l'équilibre thermique à la température T_L , le nombre d'occupation des phonons est donné par la fonction de Bose-Einstein :

$$f(\vec{q}) = \frac{1}{e^{\hbar\omega(\vec{q})/k_B T_L} - 1} \quad (1.12)$$

II. Propriétés optiques des métaux massifs

La propagation d'une onde électromagnétique dans un métal est régie par les équations de Maxwell. Le champ d'une onde électromagnétique incidente induit une polarisation qui détermine sa réponse optique. Celle-ci est caractérisée par la constante diélectrique du solide, qui pour un milieu isotrope se réduit à une fonction scalaire de la pulsation : $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et la partie imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ sont reliées par les relations de Kramers-Krönig. La propagation d'une onde plane est régie par l'équation :

$$\Delta \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E} = \vec{0} \quad (1.13)$$

La solution de cette équation est de type :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{[i\omega(\frac{\tilde{n}}{c}z - t)]} \quad (1.14)$$

avec $\tilde{n}^2 = (n + i\kappa)^2 = \epsilon(\omega)$ et c la vitesse de la lumière. Cette solution permet de définir l'indice de réfraction complexe du milieu \tilde{n} , dont la partie réelle, habituellement appelé indice de réfraction du milieu n , va décrire la dispersion de l'onde et la partie imaginaire κ son absorption.

Son intensité I peut alors s'écrire alors :

$$I(z, t) = I_0 \langle \left| e^{[i\omega(\frac{\tilde{n}}{c}z - t)]} \right|^2 \rangle_t = I_0 e^{-\alpha(\omega)z} \quad (1.15)$$

où $\alpha(\omega)$ le coefficient d'absorption, définit comme le coefficient linéique d'atténuation de l'intensité de l'onde lumineuse vaut alors $\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \kappa$.

Les propriétés optiques des métaux massifs contenues dans la constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ sont attribuées à deux mécanismes d'interaction lumière-matière associés à deux types de transitions électroniques : l'un, dit interbande, est associées à l'absorption d'un photon entre deux bandes électroniques distinctes, dans notre cas entre la bande de valence (d) et les bandes vides, notamment la bande de conduction ($s-p$), l'autre dit intrabande concernant l'absorption de la lumière par les électrons de la bande de conduction. Cette dernière contribution est souvent décrite par le modèle de Drude, les électrons de conduction ayant un comportement d'électron quasi-libre. Nous pouvons donc écrire la constante diélectrique comme la somme de ces deux contributions : $\epsilon(\omega) = \epsilon^{intra}(\omega) + \epsilon^{inter}(\omega)$ que nous allons décrire brièvement dans le cas des matériaux massifs.

II.1 Contributions intrabandes : modèle de Drude

Le modèle de Drude établi à partir de la théorie cinétique des gaz, permet de décrire le comportement des électrons de la bande de conduction considérés comme quasi-libres dans les métaux suite à l'interaction avec une onde électromagnétique. L'équation régissant le mouvement d'un électron \vec{r} de masse effective m_{eff} soumis au champ électrique \vec{E} et subissant une force de frottement fluide de taux γ donnée par la relation suivante :

$$m_{eff} \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -\gamma m_{eff} \frac{d\vec{r}}{dt} - e\vec{E}(t) \quad (1.16)$$

On obtient alors :

$$\vec{r} = \frac{e\vec{E}}{m_{eff}\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.17)$$

En régime stationnaire, la polarisation induite à la fréquence ω s'écrit $\vec{P}(\omega) = \epsilon_0\chi(\omega)\vec{E} = -n_e e\vec{r}$ (n_e est la densité d'électrons dans la bande de conduction) et permet de définir la constante diélectrique intrabande du métal (partie de Drude de la constante diélectrique) :

$$\epsilon^{Drude}(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.18)$$

avec $\omega_p^2 = n_e e^2 / \epsilon_0 m_{eff}$ la fréquence plasma du métal.

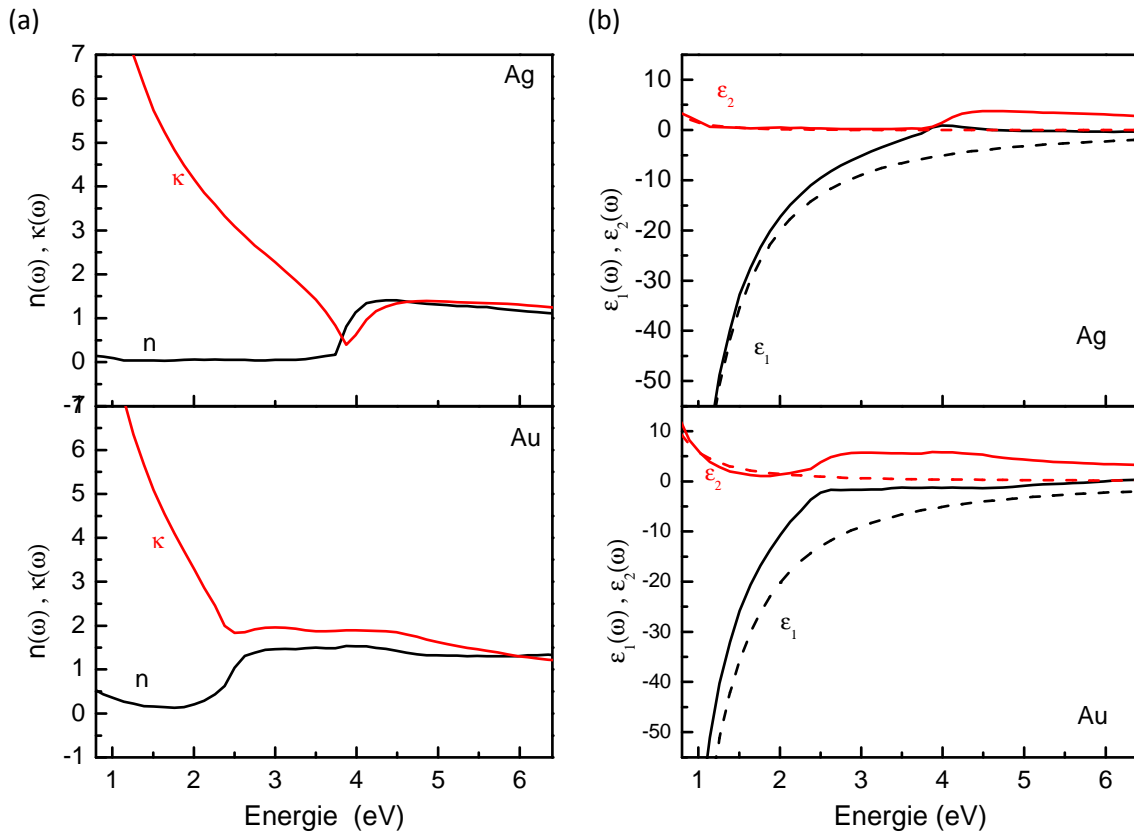


Figure 1. 4 : (a) Parties réelle et imaginaire de l'indice de réfraction n (courbe noire) et κ (courbe rouge). (b) Partie réelle ϵ_1 (courbe noire) et imaginaire ϵ_2 (courbe rouge) de la constante diélectrique mesurée dans l'argent et l'or. Les traits pointillés représentent la contribution intrabande (ϵ^{Drude}) estimée par le modèle de Drude (b).

Dans le domaine optique, c'est-à-dire $\omega \gg \gamma$, la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique peut s'écrire :

$$\begin{cases} \epsilon_1^{Drude}(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \\ \epsilon_2^{Drude}(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \end{cases} \quad (1.19)$$

La figure 1. 4 représente les valeurs de \tilde{n} et ε pour différentes longueurs d'onde obtenues par des mesures de réflexion et de transmission dans des films d'argent et d'or [1].

Le modèle de Drude reproduit assez bien une partie des mesures expérimentales. L'écart observé pour une énergie $E > 2 \text{ eV}$ pour l'or et $E > 4 \text{ eV}$ pour l'argent s'explique par le fait que dans ce modèle, on ne prend pas en compte les transitions interbandes. Dans l'infrarouge, la contribution interbande est négligeable dans ces métaux, la mesure de la partie réelle ε_1 permet de déduire ω_p et donc la masse effective m_{eff} ainsi que le taux de collisions électroniques γ qui est supposé indépendant de la fréquence. Ce taux de collision se décompose dans les métaux massifs en deux termes, l'un traitant des collisions électron-électron et le second traitant des collisions électron-phonon et s'écrit alors : $\gamma = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$ [13].

Métal	$\hbar\Omega_{ib}(\text{eV})$	ε_0^{ib}	$\hbar\omega_p(\text{eV})$	$\hbar\gamma(\text{eV})$
Au	2.4	6.7	9.01	0.07
Ag	3.9	3.7	8.98	0.02

Tableau 1. 3 : Paramètres de Drude dans le domaine optique pour l'or et l'argent.

Pour la contribution intrabande, on peut établir à partir de la relation $\alpha(\omega) = 2 \frac{\omega}{c} \kappa(\omega)$ et de l'équation 1.19, une nouvelle expression du coefficient d'absorption α dans le domaine optique donnée par :

$$\alpha(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^2 n_e c} \gamma \quad (1.20)$$

Le coefficient d'absorption α est directement relié à l'amortissement du mouvement électronique γ dans le métal, paramètre qui décrit les différents processus de diffusion des électrons. L'absorption d'un photon se fait ici par un mécanisme à trois corps. En effet, l'impulsion du photon d'énergie $\hbar\omega$ étant négligeable par rapport à l'impulsion qui doit être échangée par un électron lors de l'absorption, il est nécessaire alors de rajouter une troisième particule ou une surface afin d'assurer la conservation de l'impulsion. L'introduction phénoménologique de ce taux de collision γ permet de prendre en compte tous les processus de diffusion. Cette diffusion pour les métaux massifs se fait par des interactions électron-phonon qui constitue la partie dominante à température ambiante, les collisions électron-électron n'apportant qu'une correction [14, 15]. La contribution des impuretés sera dans notre cas négligée et celle des surfaces sera décrite dans le cas des systèmes confinés. Cette modélisation donne d'assez bon résultats, bien qu'elle ne prenne pas en compte les effets quantiques qui peuvent affecter les électrons. Cette approche, à première vue assez sommaire est compensée par l'introduction phénoménologique du paramètre γ qui prend en compte l'influence des phénomènes quantiques dans cette approximation en représentant l'effet des collisions électroniques.

II.2 Absorption interbande : contribution des électrons de la bande d

Le modèle de Drude décrit précédemment ne prend en compte que les électrons de la bande de conduction (électrons quasi-libres). Or dans les métaux, la majorité des électrons restent liés à leur atome d'origine dans la bande de valence. Cependant, si un photon absorbé par le métal a une énergie suffisante, elle peut provoquer le passage d'un électron de cette bande vers une bande partiellement vide. Dans le cas des métaux nobles, cette énergie seuil est proche de l'ultraviolet pour

l'argent et dans le visible pour l'or. Cependant, notons que même si l'énergie du photon n'est pas suffisante pour induire ces transitions interbandes, la partie réelle de la constante diélectrique interbande est affectée par la partie imaginaire de la constante diélectrique conformément aux relations de Kramers-Krönig. Ces effets peuvent être observés sur la figure 1. 4, où le modèle de Drude ne reproduit pas l'évolution de la partie réelle de la constante diélectrique. L'absorption interbande et la prise en compte de l'effet de ces transitions ne peut être décrite que par une théorie quantique. Il est alors possible de décrire ces processus grâce à la formule de Lindhard qui relie la contribution interbande à la constante diélectrique [16] :

$$\varepsilon(\vec{q}, \omega) = 1 - \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}, n, n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.21)$$

où n, n' sont les états électroniques des bandes d'énergie, \vec{k} est le vecteur d'onde d'un électron et $f(\vec{k}, n)$ le nombre d'occupation du niveau d'énergie (\vec{k}, n) . La contribution interbande s'obtient en imposant $n \neq n'$ ($n = n'$ correspond à la contribution intrabande) et en prenant la limite $q \rightarrow 0$ et $\alpha = 0$, nous obtenons :

$$\delta\varepsilon^{ib}(\vec{q}, \omega) = - \lim_{q \rightarrow 0} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^2}{\varepsilon_0 q^2} \sum_{\vec{k}, n \neq n'} |\langle \vec{k} + \vec{q}, n' | e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k}, n \rangle|^2 \frac{f(\vec{k}, n) - f(\vec{k} + \vec{q}, n')}{E_{\vec{k}, n} - E_{\vec{k} + \vec{q}, n'} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (1.22)$$

Dans les métaux nobles, la contribution interbande de plus basse énergie est dominée par les transitions électroniques de la bande de valence d de plus haute énergie vers la bande de conduction. Les transitions électroniques s'effectuant de la bande de conduction vers des bandes vides de plus haute énergie sont rares car la force d'oscillateur associée est assez faible [17]. Les énergies de seuil des transitions interbandes $\hbar\Omega_{ib}$ sont données dans le tableau 1. 3.

D'un point de vue expérimental, la contribution interbande (partie réelle et imaginaire de ε^{ib}) peut être obtenue par soustraction de la partie intrabande estimée à partir du modèle de Drude et des mesures expérimentales des constantes diélectriques du métal. Cette méthode donne de bons résultats pour les hautes fréquences du spectre car la partie intrabande reste faible. Par contre, dans l'infrarouge, cette méthode n'est plus valable et l'extrapolation de $\varepsilon_1^{ib}(\omega)$ au cas statique $\omega \rightarrow 0$ est réalisée en mesurant précisément ε_2^{ib} sur la partie du spectre visible-UV puis en calculant ε_1^{ib} grâce à la relation de Kramers-Krönig. Cette méthode permet d'obtenir la valeur de $\varepsilon_1^{ib}(0) = \varepsilon_0^{ib}$ (tableau 1.3). La constante diélectrique du métal en présence de ces deux contributions s'écrit :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.23)$$

III. Propriétés optiques des métaux nobles confinés

Les propriétés physiques d'un solide homogène sont généralement associées à des longueurs caractéristiques telles que la longueur d'onde de Debye, de Fermi, le libre parcours moyen. Lorsque la taille d'un objet métallique est inférieure à l'une de ses longueurs caractéristiques (longueur d'onde de Debye, ou de Fermi, libre parcours moyen électroniques), les conditions aux limites imposées par sa surface interviennent et ses propriétés sont modifiées par rapport à celle du milieu massif. Elles dépendent alors de sa taille, de sa forme, et de son environnement. Ce travail de thèse

ayant pour objet d'étudier des nano-objets métalliques de taille inférieure à 150 nm , il est de première importance de considérer ces effets de confinement. Ainsi les systèmes confinés peuvent présenter des propriétés optiques et électroniques bien différentes des milieux massifs. Nous allons décrire ici les effets du confinement électronique et diélectrique en les présentant comme une correction du modèle massif présentée dans la partie précédente.

III.1 Confinement électronique d'une sphère métallique

Le confinement quantique provoque une modification des propriétés électroniques dues à une présence accrue des effets de surface. Ces modifications interviennent lorsque le libre parcours moyen des électrons de conduction devient comparable ou inférieur à la taille de la nanoparticule, se trouvant ainsi limité par les surfaces [4]. La constante diélectrique ε , définie comme étant la polarisabilité microscopique de la nanoparticule, se retrouve ainsi modifiée en fonction de sa taille par rapport au milieu massif. D'un point de vue classique, ce confinement peut être pris en compte phénoménologiquement dans le modèle de Drude par l'introduction d'un terme supplémentaire dans le terme de collision électronique prenant en compte les interactions électron-surface devenues non négligeables. La fréquence de collision avec les surfaces d'une sphère de rayon R est proportionnelle à v/R ou v est la vitesse de l'électron que l'on peut assimiler à la vitesse de Fermi v_F car seuls les électrons proches du niveau de Fermi contribuent à ces collisions. Le taux de collision total dans le modèle de Drude s'écrit alors :

$$\gamma = \gamma_0 + g \frac{v_F}{R} \quad (1.24)$$

où γ_0 est la contribution des collisions électron-électron et électron-phonon au terme de collisions électronique ($\gamma_0 = \gamma_{e-e} + \gamma_{e-ph}$) et g un facteur correctif. Ce taux de collision supplémentaire varie proportionnellement de l'inverse des dimensions caractéristiques du nano-objet considéré (le rayon pour les particules sphériques, les demi-axes d'un bâtonnet [18], la plus petite dimension dans les systèmes bi-dimensionnels).

D'un point de vue quantique, différentes approches ont été utilisées afin de modéliser les électrons de conduction dans ces systèmes confinés [19-21]. Ces différents calculs ont également conduit à l'existence d'un terme correctif proportionnel à $1/D$. Cependant, l'interprétation de ce terme supplémentaire diffère de son interprétation classique et traduit le fait que des transitions optiques entre les états électroniques du système confinés sont possibles sans collisions.

Il est à noter d'une part, que l'estimation de la valeur de g est dépendante du modèle utilisé pour traiter le comportement des électrons de conduction, des valeurs entre 0.3 et 1.5 ont été obtenues, et d'autre part, que l'environnement de la particule joue un rôle dans l'estimation de cette valeur. Cet effet provient de l'existence de pièges à la surface qui permet à certains électrons de conduction d'occuper des niveaux d'énergie laissés vacants du milieu extérieur. Des études réalisées par Baida et *al.* ont permis de déterminer dans des nano-sphères individuelles enrobées d'une coquille de silice la valeur du coefficient $g \approx 0.7$ [18].

Concernant la constante diélectrique interbande, le confinement quantique induit une modification de l'absorption au seuil de transitions interbandes ainsi qu'une faible diminution de l'énergie de ce seuil [22], mais reste tout de même négligeable par rapport à la modification du taux de collisions électroniques des nanoparticules métalliques pour des tailles de diamètres supérieurs à 2 nm .

III.2 Confinement diélectrique : résonance plasmon de surface

L'interaction d'une onde électromagnétique monochromatique avec un objet métallique sphérique dans un environnement diélectrique est décrite de façon générale par la théorie de Mie [23, 24]. Elle permet d'exprimer le champ électromagnétique correspondant à la somme du champ incident et du champ diffusé par les sphères à partir des équations de Maxwell. Celui-ci peut s'exprimer comme étant la superposition des champs de multipôles oscillants induits dans les sphères. Les nanoparticules que nous avons étudié dans ce travail de thèse ont des tailles inférieures à 150 nm , faibles devant la longueur d'onde λ , ce qui permet d'utiliser l'approximation dipolaire quasi-statique qui consiste à négliger les effets de retard et les variations spatiales du champ à l'échelle de la nanoparticule. On ne considère ainsi que les termes dipolaires pour exprimer le champ électromagnétique diffusé de la théorie de Mie. On se ramène alors à un problème de type électrostatique, c'est-à-dire à la polarisation induite par un champ électrique incident (\vec{E}) d'une nanoparticule sphérique \vec{P}_{NP} de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ et du milieu environnant \vec{P}_0 de constante diélectrique positive réelle ε_m (voir figure 1. 5). Le champ diffusé est calculé en sommant les deux champs réémis par ces polarisations et en imposant les conditions de continuité du champ électrique à l'interface de la nanoparticule.

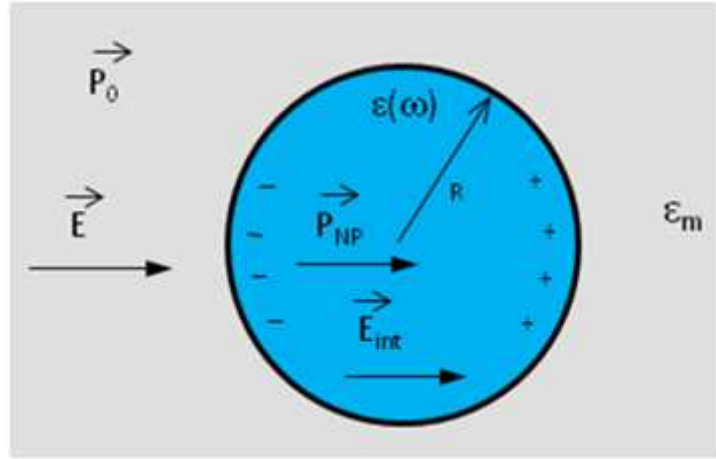


Figure 1. 5 : Schéma de principe de l'interaction d'une nanoparticule métallique sphérique de rayon R , de constante diélectrique $\varepsilon(\omega)$ dans un diélectrique de constante ε_m avec une onde électromagnétique dans le cadre de l'approximation quasi-statique.

Ce calcul permet de déduire la polarisabilité α ($\vec{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}$) de la nanoparticule métallique de volume V_{np} et de la relier aux fonctions diélectriques de la sphère ε et de la matrice ε_m via la relation de Clausius-Mossotti :

$$\alpha = V_{np} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (1.25)$$

Cette expression nous permet d'obtenir la section efficace d'extinction σ_{ext} qui est définie comme le rapport entre la somme de la puissance absorbée P_{abs} et diffusée P_{diff} par la nanoparticule et l'intensité I_0 de l'onde incidente via la relation $\sigma_{ext} = \frac{P_{ext}}{I_0} = \frac{2\pi}{\lambda} \text{Im}\{\alpha\}$. On définit également les sections efficaces de diffusion et d'absorption de la nanoparticule et nous avons $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire, la section efficace de diffusion est négligeable par rapport à la section efficace d'extinction ($\sigma_{diff} \ll \sigma_{ext}$) et nous obtenons donc [25] :

$$\sigma_{abs} \approx \sigma_{ext} = 9V_{np}\varepsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.26)$$

Nous remarquons que la section efficace d'extinction peut présenter une résonance lorsque le dénominateur de l'équation 1.26 devient minimal, c'est-à-dire pour $\varepsilon_1(\Omega_{rps}) + 2\varepsilon_m = 0$. Cette condition ne peut se réaliser que si ε_1 est négatif, c'est-à-dire lorsque la contribution de type Drude domine et que $\varepsilon_2(\omega)$ est faible et peu dispersé autours de Ω_{rps} (ce qui est le cas des métaux nobles tels que l'argent et l'or). Le spectre d'absorption de ces nanoparticules métalliques va alors présenter un pic de forme quasi Lorentzienne centré autour de Ω_{rps} . Ce phénomène caractéristique des nanoparticules métalliques est appelé résonance plasmon de surface (RPS). L'origine de l'apparition de cette résonance est exclusivement diélectrique et ne fait intervenir aucune quantification des niveaux électronique. Elle résulte du couplage entre l'onde incidente et les électrons de conduction du métal qui va entraîner leur oscillation collective à la fréquence Ω_{rps} par rapport aux ions du réseau considérés comme fixe. Cette oscillation est une conséquence directe de la présence des surfaces de l'objet dans son environnement diélectrique.

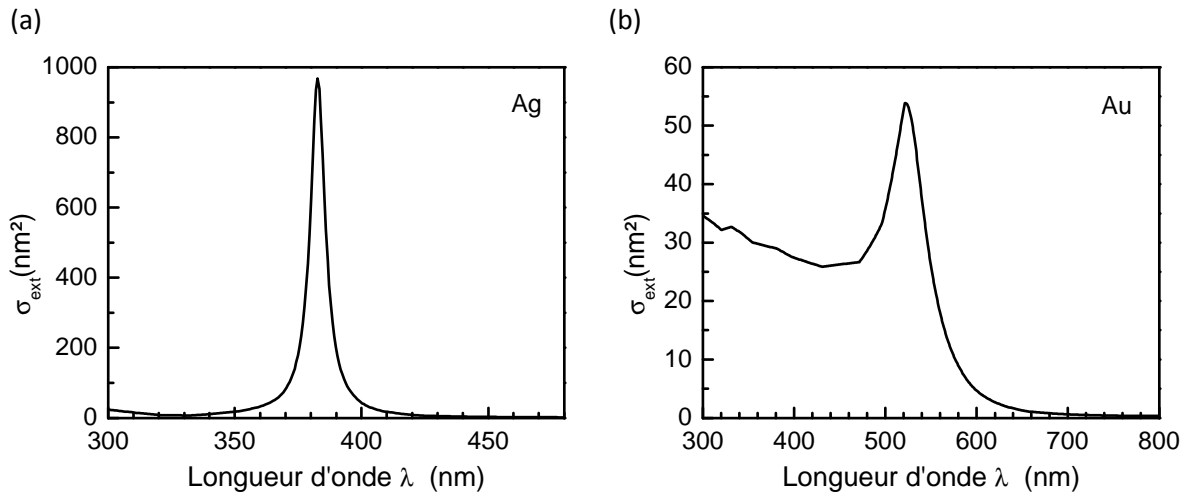


Figure 1. 6 : Sections efficaces de nanoparticule d'argent (a) et d'or (b) de diamètre $D = 10nm$ dans l'eau, calculées à partir des constantes diélectrique des métaux massifs et de l'équation 1.26.

La condition de résonance $\varepsilon_1(\Omega_{rps}) + 2\varepsilon_m = 0$ montre que la position de la résonance plasmon de surface λ_{rps} dépend du métal considéré (figure 1. 6), mais également de l'indice de la matrice n_m comme l'illustre la figure 1. 7 ou est représentée la section efficace d'extinction σ_{ext} d'une nanoparticule d'argent de diamètre $D = 10 nm$ calculée pour différents indices de matrice.

De la même manière, la section efficace de diffusion d'une nanoparticule σ_{diff} peut être calculée via la polarisabilité α ($\sigma_{diff} = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \text{Im}\{\alpha\}$) et s'exprime :

$$\sigma_{diff} = \frac{3\omega^4 V_{np}^2 \varepsilon_m^2}{2\pi c^4} \frac{(\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad (1.27)$$

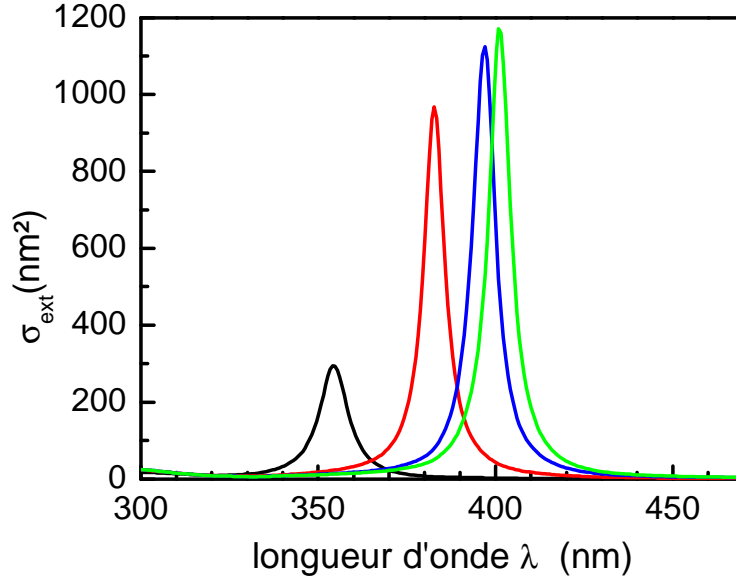


Figure 1. 7 : Section efficace d'extinction d'une nanoparticule d'argent de diamètre $D = 10\text{nm}$ calculée pour différentes matrices : vide $\epsilon_m = 1$ (courbe noire), eau : $\epsilon_m = 1.77$ (courbe rouge), silice : $\epsilon_m = 2.13$ (courbe bleue) et verre : $\epsilon_m = 2.25$ (courbe verte).

On remarque que la section efficace de diffusion σ_{diff} est proportionnelle au volume au carré V_{np}^2 , alors que celle d'extinction est proportionnelle au volume de la particule V_{np} . De ce fait, les particules étudiées lors de ce travail de thèse satisfaisant la condition de l'approximation quasi-statique $R \ll \lambda$, ont une section efficace de diffusion négligeable devant celle d'extinction et vérifient que $\sigma_{ext} \approx \sigma_{abs}$ car :

$$\frac{\sigma_{diff}}{\sigma_{ext}} \propto \left(\frac{R}{\lambda}\right)^3 \quad (1.28)$$

III.3 Propriétés de la résonance plasmon : milieu composite

Dans nos expériences, les nanoparticules que nous avons étudiées sont dispersées dans une matrice (milieu composite) transparente d'indice n_m . Leur dilution est caractérisée par la fraction volumique du métal $f_v = N_{np}V_{np}/V_m$ qui est généralement comprise entre 10^{-2} et 10^{-4} et est suffisante pour considérer les particules en solution comme indépendantes et isolées d'un point de vue des interactions électromagnétiques (N_{np} étant le nombre de nanoparticules de volume V_{np} , dispersées dans un volume V_m de matériau). L'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu composite correspond ainsi à l'excitation de N_{np} dipôles indépendants et est décrite par la polarisation totale, somme de la polarisation due aux particules métalliques et de celle due à la matrice diélectrique. Dans l'approximation quasi-statique, nous obtenons :

$$\vec{P} = \vec{P}_m + \vec{P}_{np} = \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\vec{E} + \frac{f_v}{V_{np}}\vec{p}_{np} \quad (1.29)$$

La relation $\tilde{\epsilon}\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ nous permet d'obtenir la constante diélectrique effective du milieu d'après la relation de Maxwell-Garnett [26]:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_m}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_m} = f_v \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.30)$$

Pour de faible fraction volumique, la relation devient :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_m + 3f_v\epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.31)$$

Le développement limité à l'ordre le plus bas en p , permet d'écrire les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique effective. On obtient :

$$\tilde{\epsilon}_1(\omega) \approx \epsilon_m \quad (1.32)$$

$$\tilde{\epsilon}_2(\omega) \approx 9f_v\epsilon_m^2 \frac{\epsilon_2(\omega)}{(\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.33)$$

Sachant que $\alpha = \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{\sqrt{\epsilon_1}}$, on en déduit le coefficient d'absorption global du milieu :

$$\alpha = 9f_v\epsilon_m^{3/2} \frac{\omega}{c} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + \epsilon_2^2} \quad (1.34)$$

On observe que l'absorption globale du milieu est égale au produit de la section efficace d'extinction σ_{ext} d'un nano-objet unique déterminée dans l'approximation quasi-statique par le nombre de nanoparticule N_{np}/V_m par unité de volume :

$$\alpha(\omega) = \frac{N_{np}}{V_m} \sigma_{ext}(\omega) = \frac{f_v}{V_{np}} \sigma_{ext}(\omega) \quad (1.35)$$

III.4 Propriétés de la résonance plasmon de surface : effet de forme

La réponse optique des nanoparticules est modifiée de manière significative par la forme des objets considérés. Pour des objets présentant une symétrie suffisante tels que les ellipsoïdes de constante diélectrique $\epsilon(\omega)$ et définis selon leur demi-axe a , b et c , il existe une solution analytique de la section efficace d'extinction et de diffusion basée sur l'approximation quasi-statique. Le calcul de ces sections efficaces montre une dépendance en fonction de la direction de la polarisation i de l'onde incidente par rapport aux axes de l'ellipse via un coefficient géométrique L_i . La réponse optique peut alors présenter trois résonances plasmon de surface dans le spectre d'absorption, chacune étant associée à une direction de polarisation de la lumière. L'expression analytique de la section efficace d'extinction d'un ellipsoïde de volume $\frac{4}{3}\pi abc$ peut alors être obtenue dans le cadre de l'approximation quasi-statique [4, 25]:

$$\sigma_{ext}^i \approx \sigma_{abs}^i = \frac{18\pi V \epsilon_m^{3/2}}{\lambda L_i^2} \frac{\epsilon_2(\omega)}{\left(\epsilon_1(\omega) + \frac{(1-L_i)}{L_i} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon_2^2(\omega)} \quad (1.36)$$

Le cas de la sphère correspond à $L_i = 1/3$ et $a = b = c$. A partir de cette équation, la condition de résonance est déterminé pour $\epsilon_1(\Omega_{RPS}^i) + \frac{(1-L_i)}{L_i} \epsilon_m = 0$. Dans le cas particulier d'un ensemble de particules ellipsoïdales orientées aléatoirement et ayant deux demi-axes identiques ($a = b$), la

réponse optique présente deux résonances dans le spectre d'absorption, l'une associée à son plus grand axe que l'on nomme longitudinale et l'autre dite transverse pour le petit axe (voir figure 1. 8). De plus, nous notons que la position de ces résonances dépend du rapport d'aspect du nano-objet, c'est-à-dire de sa forme et non pas de sa taille.

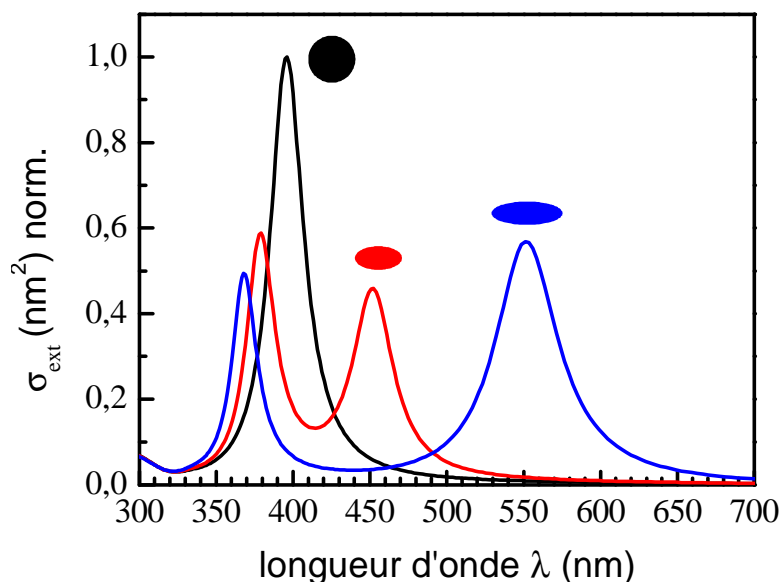


Figure 1. 8 : Section efficace d'extinction pour des nano-ellipsoïdes « prolates » d'argent dans l'eau ($n_m = 1.33$) orientées aléatoirement pour différents rapport d'aspect avec : $c/a = 1$ (courbe noire) ; $c/a = 2$ (courbe rouge) et $c/a = 3$ (courbe bleue).

Pour des nano-objets de formes plus complexes, pour lesquelles il n'est pas possible de trouver une solution analytique, divers approches numériques telles que l'approximation des dipôles discrets (DDA) [27] ou la décomposition en éléments finis (FEM) [28, 29] ou la méthode des différences finies dans le domaine temporel (FDTD) [30] peuvent permettre de calculer les spectres d'extinction, d'absorption et de diffusion de ces objets. La méthode DDA consiste à diviser l'objet en un grand nombre d'unités polarisables séparés et d'en sommer la réponse, alors que la méthode aux éléments finis est basée sur la résolution d'équations différentielles où l'objet a été divisé en un grand nombre d'éléments finis tout en tenant compte des conditions aux limites et la méthode des différences finies dans le domaine temporel est basé sur la résolution des équations de Maxwell discrétisées en espace et en temps par des différences finies.

IV. Etude optique de la dynamique électronique dans un milieu métallique

Le lien entre les propriétés optiques et les propriétés électroniques permet d'étudier la dynamique électronique ultrarapide dans des expériences de spectroscopie sonde femtoseconde. Ces expériences reposent sur la mise hors équilibre du système par une impulsion laser de pompe et le suivi de son retour à l'équilibre par une impulsion de sonde mesurant les changements de sa réponse optique. C'est cette connexion, c'est-à-dire l'origine physique des non-linéarités optiques ultrarapides, qui permet d'accéder à la cinétique et aux différentes interactions électroniques. Nous allons tout d'abord détailler les différents mécanismes et échelles de temps impliquées dans le

retour à l'équilibre d'un système métallique après excitation électronique et discuter leur suivi optique (figure 1. 9).

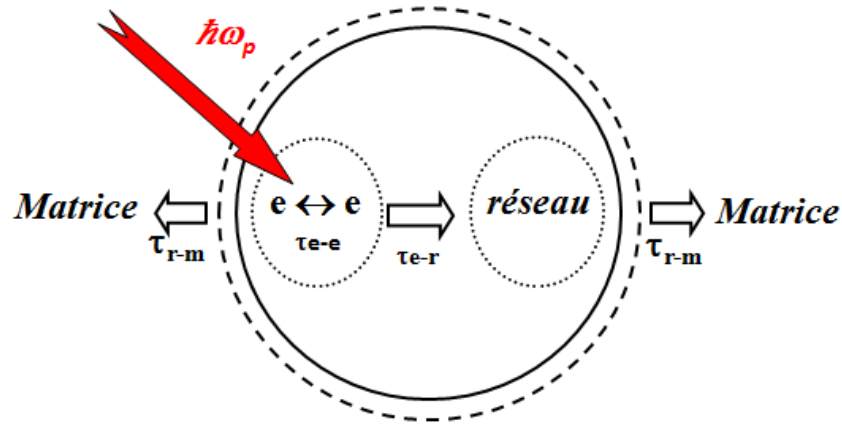


Figure 1. 9 : Schéma de principe de l'excitation sélective des électrons par une impulsion optique de pompe d'énergie $\hbar\omega_p$ dans une nanoparticule métallique. L'énergie absorbée est tout d'abord redistribuée entre les électrons (e), puis transférée vers le réseau cristallin de la particule (r) et ensuite vers la matrice (m) englobant les nanoparticules, avec des temps caractéristiques τ_{e-e} , τ_{e-r} et τ_{r-m} .

IV.1 Mise hors équilibre

Dans nos expériences, elle est réalisée par absorption intrabande d'une impulsion laser femtoseconde de fréquence centrale $\hbar\omega_p$. La première étape de l'interaction est le couplage cohérent électrons-champ électromagnétique. Classiquement, l'onde électromagnétique induit une oscillation de la densité de charge à la pulsation ω_p dont l'amortissement par un mécanisme de type Landau conduit à un transfert d'énergie vers les électrons : le mouvement collectif s'amortit par excitation de paires électrons-trous d'énergie $\hbar\omega_p$ avec un temps caractéristique très rapide, inférieur ou de l'ordre de 10 fs . Dans la plupart des études, nous pouvons négliger cette étape cohérente et ne considérer que le résultat de la relaxation, c'est-à-dire supposé instantanée l'absorption par les électrons quasi-libres. En considérant une excitation quasi-instantanée, l'absorption intrabande de l'impulsion pompe correspond à l'excitation d'un électron d'énergie initiale E comprise entre $E_F - \hbar\omega_p$ et E_F et vers des états d'énergie $E + \hbar\omega$ au dessus de l'énergie de Fermi (figure 1. 10). La distribution électronique excitée est fortement athermale, c'est-à-dire qu'elle ne peut pas être décrite par une distribution de Fermi-Dirac, mais le nombre d'électrons de conduction est inchangé. Les interactions entre électrons redistribuent l'énergie conduisant à l'établissement d'une température électronique T_e supérieure à la température initiale T_0 en un temps τ_{e-e} de l'ordre de 350 fs pour l'argent massif et de 500 fs pour l'or [31]. Pendant et après l'établissement de la température électronique, de l'énergie est transférée vers le réseau par interaction électron-phonon, conduisant à une thermalisation électron-réseau, c'est-à-dire à la thermalisation à la température T_L du métal en un temps τ_{e-r} de l'ordre de la picoseconde (figure 1. 10). La capacité thermique du réseau étant environ 100 fois plus grande que celle du gaz d'électrons, l'élévation finale de température est faible, typiquement $T_L - T_0 \approx 1\text{ K}$ pour nos expériences. Dans le cas de nanoparticules dispersées dans une matrice, l'énergie est finalement transférée à l'environnement par interaction phonon-phonon à l'interface métal-matrice, sur une échelle de temps τ_{r-m} plus longue, de l'ordre de quelques picosecondes à quelques centaines de picosecondes.

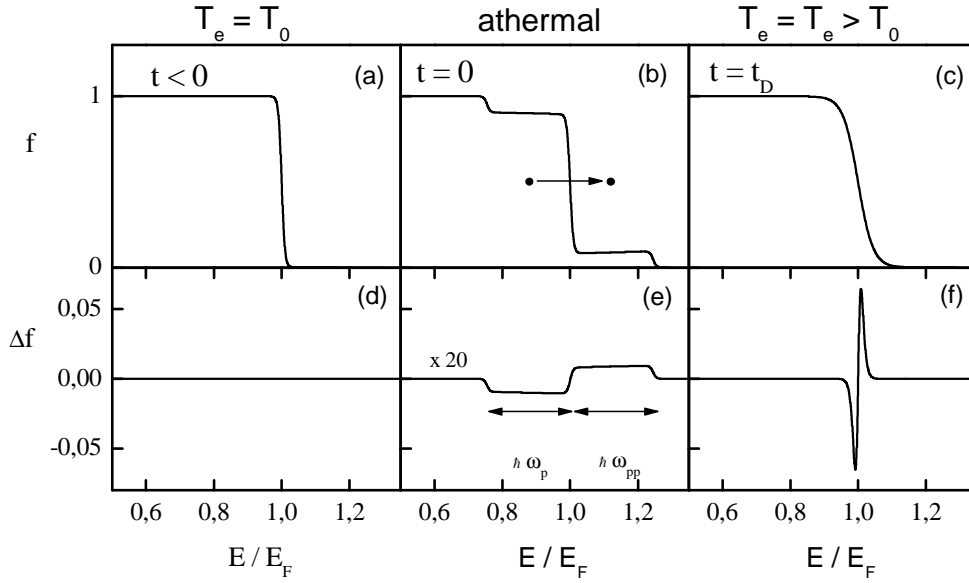


Figure 1. 10 : Distribution de Fermi-Dirac à la température initiale T_0 des électrons de conduction d'un métal (a), création d'un distribution athermale au temps $t = 0$ pour une impulsion de pompe ($\hbar\omega_p$) de durée très courte devant les temps de relaxation électronique (b) et établissement d'une température interne $T_e > T_0$ par interactions électrons-électrons après un temps t_D de plusieurs centaines de femtosecondes (c). Les courbes (d), (e) et (f) montrent les changements de distribution correspondants $\Delta f_e = f_e - f_e(T_0)$, aux mêmes instants. La même énergie a été injectée dans le gaz d'électrons athermal (e) et thermalisé (f).

IV.2 Evolution de la distribution électronique

Dans le métal massif, les mécanismes d'excitation, pour une durée finie de l'impulsion pompe, et la relaxation électronique par collisions électron-électron et électron-phonon peut être modélisés en utilisant le modèle du liquide de Fermi. Dans cette approche à une particule et pour une dispersion isotrope de la bande de conduction, l'évolution du nombre d'occupation pour un état d'énergie E est régie par l'équation de Boltzmann [32, 33] :

$$\frac{df(E, t)}{dt} = \left(\frac{df(E, t)}{dt} \right)_{e-e} + \left(\frac{df(E, t)}{dt} \right)_{e-ph} + \frac{df^{exc}(E, t)}{dt} \quad (1.37)$$

où le dernier terme est le changement de la distribution électronique créée par l'impulsion laser de pompe à l'instant t . Lorsque les électrons sont thermalisés, un modèle plus simple décrivant la thermalisation électron-réseau (modèle à deux températures) peut être utilisé. Moyennant une modification des paramètres d'interactions (premier et deuxième termes du membre de droite de l'équation 1.37), cette modélisation peut également être utilisée dans les nanoparticules métalliques, en négligeant les interactions particule-matrice.

IV.3 Suivi optique du retour à l'équilibre

Les propriétés optiques d'un métal, décrites par sa constante diélectrique ε , sont essentiellement liées à sa structure de bandes et à la distribution électronique. Lorsque l'une d'entre elle est modifiée par voie optique (impulsion de pompe) et que l'on observe les changements induits de la réponse optique (impulsion de sonde), on parle alors de propriétés optiques non-linéaires du matériau. Pour interpréter sa dynamique, il est nécessaire de disposer d'un modèle de structure de bandes qui

permet d'établir une relation entre la modification Δf de la distribution électronique induite par l'excitation du milieu et de la modification des propriétés optiques mesurée expérimentalement. Les études que nous avons menées sur la dynamique du transfert d'énergie des électrons vers le réseau ont été réalisées en sondant hors résonance avec les transitions interbandes. Dans ce cas, le modèle parabolique qui suppose une bande de conduction parabolique et néglige la dispersion des bandes d est adapté. Le signal optique mesuré reflète les modifications de la constante diélectrique interbande. La densité d'états de la bande de conduction parabolique étant en \sqrt{E} , le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique s'écrit :

$$\Delta\epsilon_2^{ib} \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega^2} \Delta f(\hbar\omega + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (1.38)$$

Cette formule permet de calculer le changement de la partie imaginaire de la constante diélectrique interbande quelle que soit la forme de cette distribution. En particulier, la résolution numérique de l'équation de Boltzmann permet d'estimer à chaque instant la distribution électronique et, par suite, d'obtenir une simulation de l'évolution temporelle de $\Delta\epsilon_2^{ib}$. Le changement de la partie réelle de la constante diélectrique dont la connaissance est nécessaire pour calculer le changement de transmission de l'échantillon [31], est déduite de la partie imaginaire par la formule de Kramers-Krönig :

$$\Delta\epsilon_1^{ib}(\omega) = \frac{2}{\pi} P.P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \Delta\epsilon_2^{ib}(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.39)$$

où $P.P.$ correspond à la partie principale au sens de Cauchy. L'intégration est en fait limitée à la zone perturbée et permet d'obtenir une relation exacte entre $\Delta\epsilon_1^{ib}$ et $\Delta\epsilon_2^{ib}$.

V. Conclusion

La constante diélectrique des métaux nobles qui relie leurs propriétés optiques et électroniques est fondamentale dans nos études et se compose de deux termes : le terme intrabande, convenablement décrit par le modèle de Drude, et le terme interbande, décrit par la théorie de Lindhard. Cette description peut être généralisée à des systèmes métalliques confinés de taille intermédiaire ($\geq 2 \text{ nm}$) où l'effet du confinement quantique du mouvement des électrons est faible. La réduction de taille provoque l'apparition d'une résonance dans le spectre d'absorption : la résonance plasmon de surface. Nous pouvons alors traiter ces systèmes en introduisant un terme de collisions supplémentaire électrons/surface dans l'approche de Drude et en supposant la réponse interbande inchangée.

La dynamique ultrarapide du gaz d'électrons a été modélisée en utilisant l'équation de Boltzmann qui permet de décrire l'évolution de la distribution électronique après perturbation par une impulsion femtoseconde. Les changements de la constante diélectrique interbande peuvent alors être calculés à partir de la distribution électronique transitoire et des modèles de structure de bandes ; il est alors possible de calculer l'évolution temporelle des propriétés optiques. L'absorption d'une impulsion femtoseconde permet donc de créer une distribution électronique hors équilibre dont les différentes étapes de relaxation peuvent être suivies dans une expérience de type pompe-sonde (chapitre 2), nous donnant accès au transfert d'énergie électrons-phonons (chapitre 3). Ces techniques permettent également de réaliser le suivi optique des vibrations acoustiques de nano-systèmes de différentes formes et compositions (chapitre 4).

Références

1. P. Johnson and R. Christy, "*Optical Constants of the Noble Metals*", Physical Review B **6** (12), 4370-4379 (1972).
2. H. Ehrenreich and H. Philipp, "*Optical Properties of Ag and Cu*", Physical Review **128** (4), 1622-1629 (1962).
3. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, "*The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*", The Journal of Physical Chemistry B **107** (3), 668-677 (2002).
4. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*. (Springer, 1995).
5. C. L. Nehl and J. H. Hafner, "*Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles*", Journal of Materials Chemistry **18** (21), 2415-2419 (2008).
6. I. O. Sosa, C. Noguez and R. G. Barrera, "*Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes*", The Journal of Physical Chemistry B **107** (26), 6269-6275 (2003).
7. F. Vallée, in *Nanomaterials and Nanochemistry*, edited by C. Bréchnac, P. Houdy and M. Lahmani (Springer Berlin Heidelberg, 2007), pp. 197-227.
8. C. Noguez, "*Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment*", The Journal of Physical Chemistry C **111** (10), 3806-3819 (2007).
9. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*. (Saunders College, 1976).
10. N. E. Christensen, "*The Band Structure of Silver and Optical Interband Transitions*", physica status solidi (b) **54** (2), 551-563 (1972).
11. "the fermi data base", <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>.
12. C. Kittel, *Physique de l'état solide: cours et problèmes*. (Dunod, 2005).
13. C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallée, "*Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles*", The Journal of Physical Chemistry B **105** (12), 2264-2280 (2001).
14. W. Lawrence, "*Electron-electron scattering in the low-temperature resistivity of the noble metals*", Physical Review B **13** (12), 5316-5319 (1976).
15. W. Lawrence and J. Wilkins, "*Electron-Electron Scattering in the Transport Coefficients of Simple Metals*", Physical Review B **7** (6), 2317-2332 (1973).
16. J. Lindhard, *On the Properties of a Gas of Charged Particles*, by J. Lindhard. (E. Munksgaard, 1954).
17. R. Rosei, "*Temperature modulation of the optical transitions involving the Fermi surface in Ag : Theory*", Physical Review B **10** (2), 474-483 (1974).
18. H. Baida, P. Billaud, S. Marhaba, D. Christofilos, E. Cottancin, A. Crut, J. Lermé, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-

Marzán, "Quantitative Determination of the Size Dependence of Surface Plasmon Resonance Damping in Single Ag@SiO₂ Nanoparticles", *Nano Letters* **9** (10), 3463-3469 (2009).

19. A. Kawabata and R. Kubo, "Electronic Properties of Fine Metallic Particles. II. Plasma Resonance Absorption", *Journal of the Physical Society of Japan* **21** (9), 1765-1772 (1966).

20. F. Hache, D. Ricard and C. Flytzanis, "Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects", *Journal of the Optical Society of America B* **3** (12), 1647-1655 (1986).

21. M. Barma and V. Subrahmanyam, "Optical absorption in small metal particles", *Journal of Physics: Condensed Matter* **1** (41), 7681 (1989).

22. U. Kreibig, "Anomalous Frequency and Temperature Dependence of the Optical Absorption of Small Gold Particles", *J. Phys. Colloques* **38** (C2), C2-97-C92-103 (1977).

23. G. Mie, "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen", *Annalen der Physik* **330** (3), 377-445 (1908).

24. J. A. A. J. Perenboom, P. Wyder and F. Meier, "Electronic properties of small metallic particles", *Physics Reports* **78** (2), 173-292 (1981).

25. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*. (Wiley, 1983).

26. C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Klein, D. Ricard and P. Roussignol, in *Progress in Optics*, edited by E. Wolf (Elsevier, 1991), Vol. Volume 29, pp. 321-411.

27. P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed and M. A. El-Sayed, "Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine", *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (14), 7238-7248 (2006).

28. A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti and F. Vallée, "Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects", *Chemical Society Reviews* **43** (11), 3921-3956 (2014).

29. V. Juvé, M. F. Cardinal, A. Lombardi, A. Crut, P. Maioli, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti and F. Vallée, "Size-Dependent Surface Plasmon Resonance Broadening in Nonspherical Nanoparticles: Single Gold Nanorods", *Nano Letters* **13** (5), 2234-2240 (2013).

30. M. Liu, P. Guyot-Sionnest, T.-W. Lee and S. Gray, "Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations", *Physical Review B* **76** (23), 235428 (2007).

31. N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura, "Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles", *Chemical Physics* **251** (1-3), 215-226 (2000).

32. N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallée, "Nonequilibrium electron dynamics in noble metals", *Physical Review B* **61** (24), 16956-16966 (2000).

33. C. K. Sun, F. Vallée, L. Acioli, E. Ippen and J. Fujimoto, "Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold", *Physical Review B* **50** (20), 15337-15348 (1994).

34. P. Winsemius, M. Guerrisi and R. Rosei, "*Splitting of the interband absorption edge in Au: Temperature dependence*", Physical Review B **12** (10), 4570-4572 (1975).

Chapitre 2 : Dispositif expérimental et échantillons étudiés

Les propriétés optiques des nanoparticules métalliques, liées à la permittivité diélectrique ϵ de leur métal, contiennent de précieuses informations sur leurs propriétés intrinsèques ainsi que sur leur environnement. Les propriétés optiques linéaires stationnaires (absorption, diffusion, réflexion), et en particulier la résonance plasmon de surface dans le domaine du visible, fournissent des renseignements sur la morphologie, la composition, la structure et l'environnement des nanoparticules. La spectroscopie optique résolue en temps permet quant à elle d'étudier la dynamique ultra-rapide de la redistribution de l'énergie déposée par une excitation sélective des électrons. Cette dernière technique permet ainsi d'étudier des processus ultra-rapides tels que les interactions électron-électron et électron-modes de vibration du réseau, transfert d'énergie nanoparticule-environnement qui se déroulent sur des échelles de temps allant typiquement de la dizaine de femtosecondes à la dizaine de nanosecondes. Nous avons pu étudier les processus ultra-rapides de nos échantillons, initialement caractérisés par des mesures d'absorption stationnaire et microscopie TEM, en réalisant des expériences d'absorption transitoire de grande sensibilité avec une résolution temporelle de l'ordre de la centaine de femtosecondes. De la même manière, nous avons également caractérisé l'absorption stationnaire et étudié la dynamique ultra-rapide des nanostructures hybrides métal-semi-conducteur. Ces nanostructures présentant aussi des propriétés d'émission, nous avons également réalisé des mesures d'émission de fluorescence stationnaires et résolues en temps. Dans ce chapitre, nous présenterons le principe des mesures effectuées et les différents dispositifs expérimentaux utilisés durant ce travail de thèse, puis nous décrirons brièvement les différents échantillons utilisés ainsi que leur technique de fabrication.

I. Dispositif expérimental

Dans cette partie, nous allons décrire brièvement les dispositifs de spectroscopie stationnaire (absorption, émission) permettant la caractérisation des différents échantillons que nous avons étudié au cours de cette thèse. Puis nous traiterons du dispositif de spectroscopie pompe-sonde résolu en temps ainsi que du dispositif de fluorescence résolue en temps qui permettent d'une part, d'étudier la dynamique ultra-rapide des processus mis en jeu lors de la redistribution d'énergie après excitation optique et d'autre part, d'étudier les caractéristique temporelles et spectrales de l'émission de fluorescence. Ensuite, nous décrirons les caractéristiques de l'oscillateur femtoseconde utilisé dans ces dispositifs résolus en temps.

I.1 Spectroscopie linéaire

I.1.1 Absorption stationnaire

La capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse est couramment caractérisée par l'absorbance A (ou la densité optique (D.O.)) donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$A(\lambda) = \log_{10} \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) = \frac{\sigma_{ext}(\lambda) N_{np} L}{\ln(10) V_m} = \frac{\alpha(\lambda) L}{\ln(10)} \quad (2.1)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité lumineuse de l'impulsion pénétrant dans l'échantillon et $I(\lambda)$ l'intensité après traversée de l'échantillon. Cette relation relie également l'absorbance A à la section efficace

d'extinction d'une nanoparticule σ_{ext} (en m^2), la densité volumique de particules N (en m^{-3}) et l'épaisseur L (en m) de l'échantillon traversée par le faisceau lumineux. La section efficace d'extinction représente la surface fictive efficace de la nanoparticule pour absorber ou diffuser la lumière incidente. Elle s'exprime comme la somme des sections efficaces d'absorption et de diffusion : $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$.

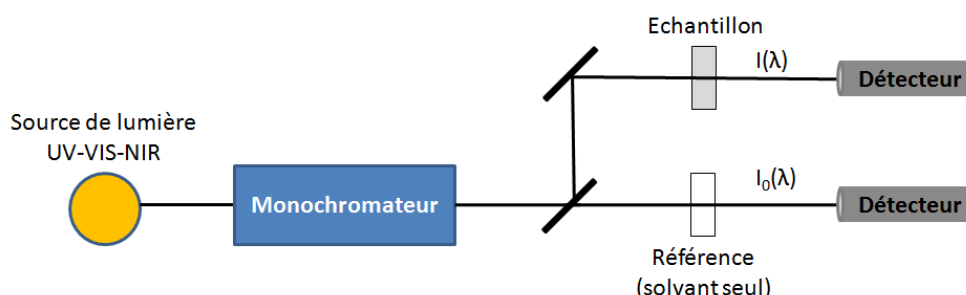


Figure 2. 1 : Schéma de principe d'un spectromètre UV-Visible-NIR.

Les spectres d'absorption de nos échantillons, c'est-à-dire la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde, ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5G UV-Vis-NIR (Varian) avec des cuves en quartz suprasil (Hellma) de 1 mm (figure 2. 1).

I.1.2 Emission stationnaire

Si les nanoparticules d'argent et d'or ne présentent pas, en général, d'émission notable de lumière suite à leur excitation, les semi-conducteurs présentent souvent une voie importante de désexcitation radiative en émettant des photons de fluorescence dont l'énergie est voisine de celle de leur gap. En effet, suite à une excitation lumineuse avec des photons d'énergie supérieure à celle du gap (E_g), les paires électron-trou créées peuvent se recombiner radiativement en émettant un photon d'énergie $h\nu_{fluo} = E_g$, l'excès d'énergie $h\nu_{exc} - h\nu_{fluo}$ étant évacué par des voies non-radiatives, donc au final sous forme de chaleur.

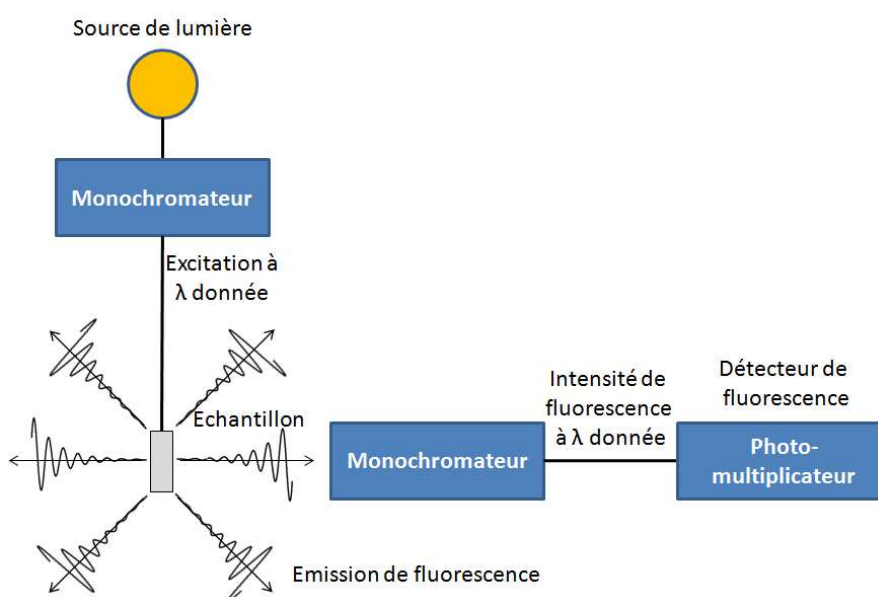


Figure 2. 2 : Schéma de principe d'un spectrofluorimètre présentant une géométrie à 90 degrés.

Cette émission de fluorescence est généralement d'autant plus probable que la température est basse et que le semi-conducteur contient peu de défauts. Le spectre d'émission de fluorescence représente l'intensité de l'émission en fonction de la longueur d'onde pour une longueur d'onde d'excitation fixée. Les spectres d'émission stationnaire ont été obtenus en utilisant un spectrofluorimètre Fluorolog (Jobin-Yvon) présentant une géométrie à 90 degrés (figure 2. 2).

I.2 Spectroscopie résolue en temps

I.2.1 Dispositif de spectroscopie « pompe-sonde » femtoseconde résolue en temps

Les phénomènes que nous essayons d'observer se déroulent sur des échelles de temps allant de la dizaine de femtoseconde à la centaine de picoseconde. Les dispositifs électroniques, du fait de leur résolution temporelle de l'ordre de la picoseconde, sont incapables d'observer ces phénomènes ultra-rapides. Pour atteindre ces échelles de temps, on peut utiliser un dispositif basé sur des impulsions laser de durée inférieure aux temps caractéristiques des phénomènes à étudier.

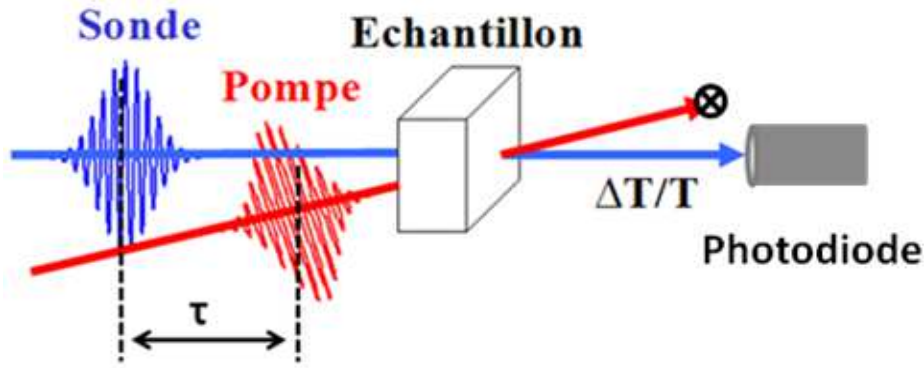


Figure 2. 3 : Principe d'une expérience de spectroscopie pompe-sonde en transmission résolue en temps.

Dans une expérience de type « pompe-sonde », une première impulsion, dite de pompe, très énergétique vient exciter les états électroniques du matériau. Dans le cas des nanoparticules métalliques, elle injecte de l'énergie dans le gaz d'électrons afin de placer le système hors équilibre. Une seconde impulsion, dite de sonde, peu énergétique afin qu'elle ne perturbe pratiquement pas le milieu, est envoyée sur l'échantillon avec un retard temporel τ par rapport à l'impulsion pompe. En répétant, pour différents retards τ , la mesure optique réalisée par l'impulsion sonde (transmission ou réflexion), on peut reconstruire l'évolution temporelle de la transmission (ou de la réflexion) de l'échantillon et ainsi suivre indirectement sa dynamique électronique. Le retard de l'impulsion sonde est ajusté par la modification du trajet optique du faisceau sonde à l'aide d'une platine de translation qui permet d'obtenir couramment une précision voisine de 1 fs sur la durée de parcours des impulsions.

De façon générale, si $h(t)$ est la réponse impulsionnelle du système, la réponse $\gamma(t)$ à une excitation de pompe de forme temporelle $I_p(t)$ est obtenue par la convolution $\gamma(t) = (h \otimes I_p)(t)$. Le signal mesuré $S(\tau)$ obtenue avec une sonde de forme temporelle $I_s(t)$ est alors donnée par :

$$S(\tau) = \int \gamma(t) I_s(t - \tau) dt = (h \otimes R_{ps})(\tau) \quad (2.2)$$

où $R_{ps}(\tau) = \int I_p(t)I_s(t - \tau)dt$ est la corrélation croisée entre l'impulsion de pompe et celle de sonde. Le signal observé $S(\tau)$ est donc la convolution de la réponse impulsionnelle du système avec la corrélation croisée pompe-sonde. La résolution temporelle est limitée par la corrélation en intensité de ces impulsions.

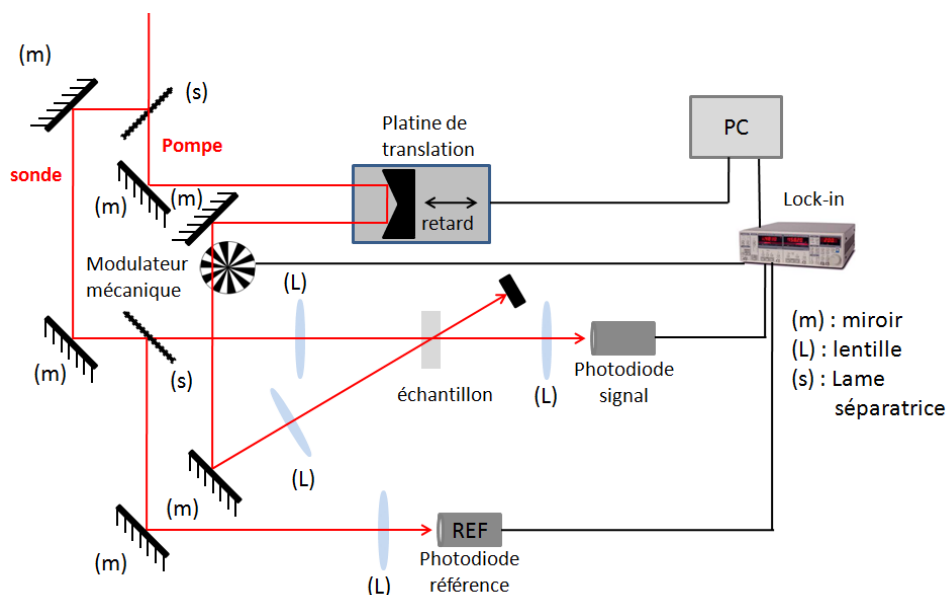


Figure 2. 4 : Schéma de principe d'un dispositif pompe-sonde en transmission à détection synchrone différentielle

Le schéma de principe de notre dispositif de spectroscopie pompe-sonde en transmission est présenté sur la figure 2. 4 Une lame séparatrice (90% en transmission) va séparer le faisceau laser en deux faisceaux distincts. Le faisceau de pompe, très énergétique, va injecter de l'énergie dans le milieu et induire des changements dans ses propriétés physiques. Leur évolution temporelle est ensuite mesurée par une seconde impulsion de sonde, peu énergétique, qui est envoyée sur l'échantillon avec un retard τ variable par rapport à la pompe. Sa faible intensité (d'un facteur 10 par rapport à celle de la pompe) permet de s'assurer que l'impulsion de sonde perturbe peu le milieu. Ces deux faisceaux qui empruntent un chemin optique différent sont ensuite focalisés au niveau de l'échantillon à l'aide de deux lentilles de distance focale différentes ($f_s = 10 \text{ cm}$; $f_p = 15 \text{ cm}$) afin d'obtenir une tache focale du faisceau sonde plus petite que celle de pompe (diamètres respectifs 40 et $60 \mu\text{m}$), et qui permet de sonder une zone d'excitation quasi-homogène. La superposition spatiale des deux faisceaux se fait à l'aide d'une caméra CCD qui permet d'imager la surface de l'échantillon avec une précision d'environ $5 \mu\text{m}$. Le faisceau de sonde, après avoir traversé l'échantillon, est refocalisé dans un photo-détecteur (Thorlabs : Si detector 200 – 1100 nm) qui mesure l'intensité transmise après l'échantillon. Le retard temporel entre les impulsions pompe et sonde s'effectue à l'aide d'un coin cube monté sur une platine de translation. La résolution de $0.5 \mu\text{m}$ de cette platine correspond à un décalage temporel de 0.33 fs (aller-retour sur la platine). La longueur utile de sa course permet un retard maximal d'environ 1 ns . Le moteur de cette platine est contrôlé par un programme d'acquisition développé par notre équipe sous Labview.

La mesure des propriétés optiques, reflétant le retour à l'équilibre du nano-objet après l'absorption d'une impulsion de pompe, repose sur la détection du changement de transmission $\Delta T/T$ du faisceau de sonde. Ces variations de transmission sont obtenues à l'aide d'une technique de détection du signal hétérodyne. Pour une transmission de $T = 100 \text{ mV}$, les variations de tensions

mesurées par les photodiodes sont de l'ordre de $\Delta T \approx 10 \mu V$, obtenant ainsi des signaux de l'ordre de $\Delta T/T \approx 10^{-5}$. Pour détecter ces faibles signaux, il est nécessaire d'utiliser une méthode performante pour réduire au maximum le bruit provoqué par les différents éléments du dispositif, notamment par les fluctuations d'intensité du faisceau laser, qui est souvent bien plus élevée que le niveau du signal à détecter. Pour cela nous avons mis en place une détection synchrone différentielle du signal qui repose sur deux techniques de rejection de bruit afin de mesurer ces faibles signaux. La première partie de ce système repose sur l'utilisation d'une détection différentielle. Une partie du faisceau de sonde (faisceau de référence) est prélevée avant l'échantillon à l'aide d'une lame séparatrice. Le bruit du laser affectant de la même façon les deux faisceaux, nous éliminons une grande partie de ce bruit par la mesure de la différence de l'intensité du signal transmis et du faisceau de référence. Ce signal différentiel ne contient plus que les variations de transmission induites par l'échantillon préalablement excité par l'impulsion de pompe. La seconde partie de notre système de détection hétérodyne est réalisée par un amplificateur à détection synchrone (Stanford Research Systems SRB30) en modulant l'intensité du faisceau de pompe avec un modulateur mécanique à 2 kHz. Le signal recherché se situe à cette fréquence et peut être ainsi démodulé du faisceau de sonde par l'amplificateur à détection synchrone qui agit comme un filtre coupe bande. Le bruit du laser étant réparti sur une large gamme spectrale, ce filtrage très sélectif autour de la fréquence du modulateur mécanique permet d'éliminer le bruit qui est réparti dans tout le domaine spectral. Notre dispositif permet finalement d'obtenir un niveau de bruit très faible de l'ordre de 10^{-7} dans les mesures de changement de transmission $\Delta T/T$. Cette grande sensibilité nous permet ainsi d'étudier les phénomènes ultrarapides induits par de faibles excitations du milieu.

1.2.2 Mesures optiques et susceptibilité diélectrique des nanoparticules métalliques

Dans les expériences de type pompe-sonde que nous venons de décrire, la grandeur mesurée est le changement de transmission $\Delta T/T$ du faisceau de sonde. Celle-ci est directement reliée aux changements de la constante diélectrique après excitation du milieu par la pompe, ce qui nous permet d'analyser les processus physique mis en jeu lors de la relaxation. Les échantillons que nous avons étudiés sont composés de nanoparticules en suspension colloïdale dispersées dans un solvant d'indice n_m dans une cellule *parallélépipédique en quartz*. Ces cellules peuvent être considérés comme des lames à faces parallèles d'épaisseur L et d'indice \tilde{n}_q entouré d'air d'indice \tilde{n}_0 . Pour une incidence normale, le facteur de transmission de la lame s'écrit :

$$T \approx T_{123} e^{-\alpha L} T_{321} \quad (2.3)$$

où T est la transmission du faisceau de sonde, T_{123} est le coefficient de transmission de l'interface air/quartz/solvant et α le coefficient d'absorption du milieu composite. Pour une faible fraction volumique de métal, la partie réelle de la constante diélectrique ϵ peut être identifiée à ϵ_m (équation 1.31). Lors de l'excitation du système, l'élévation de la température électronique dans les nanoparticules va entraîner via la modification du facteur d'occupation électronique, une variation de la constante diélectrique $\Delta\epsilon(\omega)$ et par conséquent, une variation de l'absorption $\Delta\alpha = \left(N_{NP}/V_m\right) \sigma_{ext}$ (équation 1.34). La transmission du système varie et peut être alors reliée à la variation d'absorption $\Delta\alpha$:

$$\frac{\Delta T}{T} = -L' \Delta\alpha \quad (2.4)$$

La variation de transmission ΔT est ainsi reliée aux changements de la partie réelle et imaginaire de la constante diélectrique du métal par la relation [1] :

$$\frac{\Delta T}{T} = -L' \left[\frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_1} \Delta \varepsilon_1 + \frac{\partial \alpha}{\partial \varepsilon_2} \Delta \varepsilon_2 \right] \quad (2.5)$$

Les coefficients reliant $\Delta T/T$ à $\Delta \varepsilon_1$ et $\Delta \varepsilon_2$ peuvent être calculés à partir de l'expression générale de l'absorption du milieu composite (équation 1.33) :

$$\alpha = 9pn_m^3 \frac{\omega}{c} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.6)$$

Ceci permet alors de relier le changement de transmission $\Delta T/T$ à celui de la constante diélectrique des nanoparticules métalliques et par la même occasion à la modification de leurs distributions électronique et vibrationnelle.

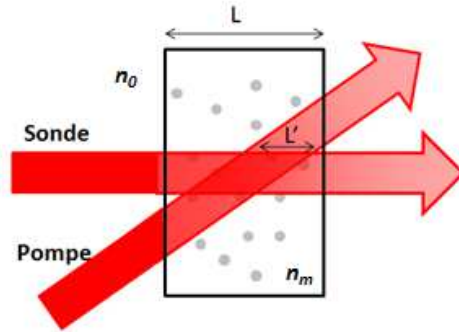


Figure 2. 5 : Schéma d'absorption du faisceau de sonde dans une cellule après perturbation du milieu par le faisceau de pompe.

La mesure optique du changement de transmission des milieux composites après une excitation optique pour différents retards de sonde, permet ainsi d'étudier le retour à l'équilibre du milieu et connaître l'évolution temporelle des changements des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique du milieu et donc de la modification de la distribution électronique induite par l'absorption d'une impulsion de pompe via l'équation de Boltzmann associée à un modèle de structure de bande (modèle de Rosei) et du modèle parabolique. Sur la figure 2. 6 est présenté un signal caractéristique d'une expérience pompe-sonde reflétant les changements de transmission $\Delta T/T$ du faisceau de sonde pour un échantillon de nanoparticules d'argent. Dans les premiers instants, la montée du signal correspond à la mise hors équilibre du milieu étudié, où l'absorption du faisceau crée une distribution électronique athermale qui va se thermaliser très rapidement, pour présenter ensuite une décroissance exponentielle correspondant aux échanges d'énergie entre le gaz d'électrons chaud et le réseau ionique de la particule sur des temps de l'ordre de quelques picosecondes. Ces interactions électron-phonon feront l'objet d'une étude dans des systèmes confinés 2D (nano-triangles d'argent) qui sera présentée dans le chapitre III. Il vient ensuite le transfert de l'énergie par vibrations acoustiques vers le milieu environnant sur des temps de l'ordre de la dizaine voire la centaine de picosecondes. Ces interactions phonon-phonon qui permettent d'obtenir des informations sur la morphologie, la structure, la composition et l'environnement local des nanoparticules étudiés feront l'objet d'une étude dans le chapitre IV réalisée dans des nano-objets de forme bipyramidale et des systèmes cœur-coquille.

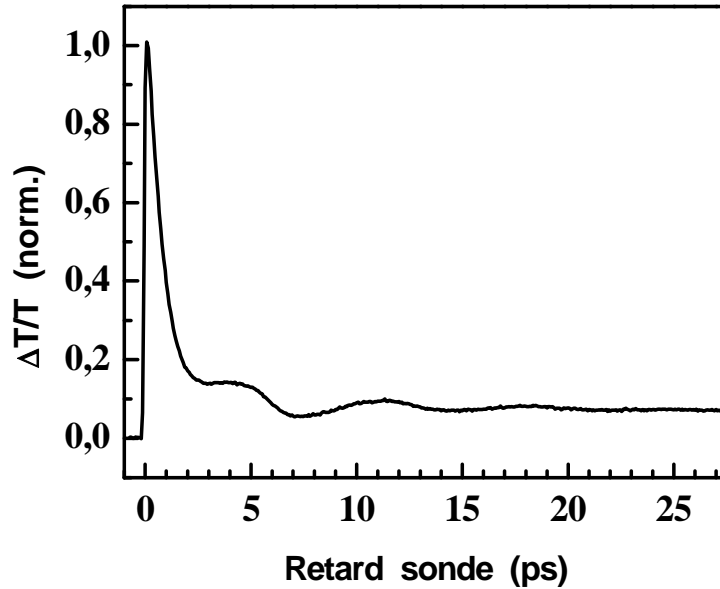


Figure 2. 6 : Signal pompe-sonde normalisé obtenu sur un échantillon de sphère d'argent de diamètre $D = 20 \text{ nm}$.

I.2.3 Dispositif de fluorescence résolue en temps

Ce montage est constitué d'un spectromètre couplé à une caméra à balayage de fente (HAMAMATSU C5680-24). Il permet de mesurer les caractéristiques spectrales et temporelles de l'émission de fluorescence des échantillons excités avec une résolution temporelle qui peut atteindre quelques picosecondes.

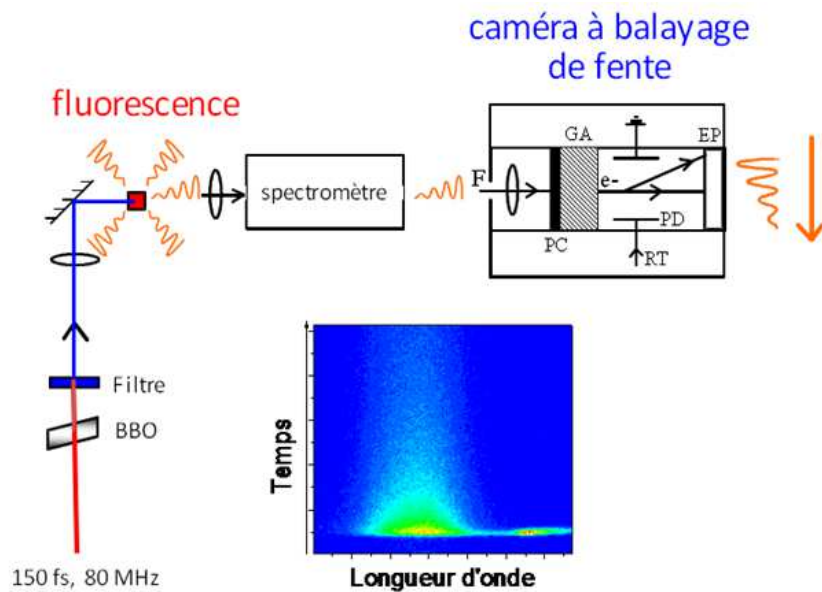


Figure 2. 7 : Schéma de principe du dispositif de fluorescence résolue en temps.

La fluorescence émise par l'échantillon excité par une impulsion laser ultra-brève est recueillie dans un spectromètre. Le spectre de fluorescence, imagé sur la fente d'entrée de la caméra à balayage de fente, est transformé en une image représentant simultanément l'intensité de la fluorescence en

fonction de la longueur d'onde et du temps. L'analyse de ces images spectro-temporelles de fluorescence permet d'obtenir des informations sur les processus de relaxation électroniques de nos échantillons.

1.3 Source laser femtoseconde

La source laser utilisée pour effectuer nos expériences de spectroscopie résolue en temps est un laser commercial de la société Coherent (Chameleon ultra II). Il s'agit d'un oscillateur Titane-Saphir qui permet grâce à son émission large bande de bénéficier d'une accordabilité en longueur d'onde de 680 nm à 1080 nm obtenue par l'utilisation d'un système fente-prisme automatisé (figure 2. 8a). Ce laser délivre des impulsions de durée 140 fs cadencées à 80 MHz avec une stabilité inférieure à $0,5\%$ et une puissance moyenne de sortie supérieure à 3.8 W au voisinage du maximum d'émission du cristal de titane-saphir, c'est-à-dire autour de 800 nm (figure 2. 8b).

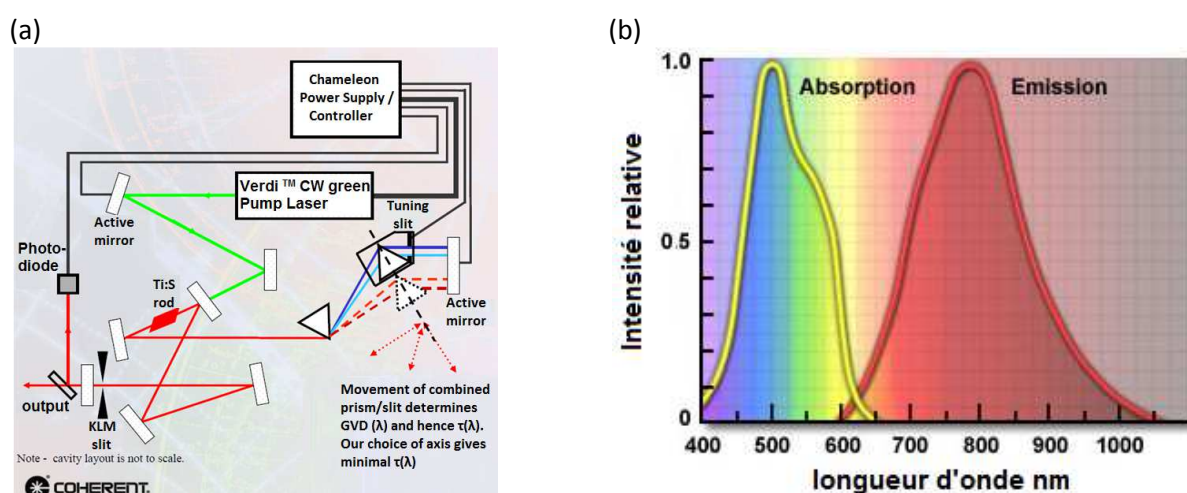


Figure 2. 8 : (a) Schéma du laser commercial Ti : Saphir (Coherent Chameleon ultra II), (b) bande d'absorption et d'émission d'un cristal Ti : Saphir.

Un système composé d'une lame demi onde $\lambda/2$ et d'un cube polariseur est monté juste en sortie du laser afin d'ajuster l'intensité du faisceau laser que l'on injecte dans le dispositif expérimental ou dans un OPO. Le faisceau laser traverse plusieurs éléments optiques dispersifs avant d'être focalisé sur l'échantillon. Nous avons donc mesuré la durée des impulsions au niveau de l'échantillon en réalisant des mesures d'auto-corrélation en intensité (voir figure 2. 9). Nous avons ainsi mesuré une largeur à mi-hauteur de la trace d'auto-corrélation $\tau^{auto-co} = 248\text{ fs}$, ce qui nous permet de remonter à la durée de l'impulsion en utilisant la relation $\tau^{auto-co} = \sqrt{2} * \tau$, soit une durée $\tau = 175\text{ fs}$. Nous constatons bien une augmentation de la durée des impulsions qui ont une durée initiale d'environ 140 fs à la sortie du laser.

Afin de pouvoir étudier de façon sélective la dynamique électronique de nos échantillons, nous avons été amenés à développer des dispositifs à une couleur ou deux couleurs pour les faisceaux de pompe et de sonde. En effet, les métaux nobles confinés tel que l'or ou l'argent ont une résonance plasmon de surface centrée au alentour de $\lambda = 520\text{ nm}$ et $\lambda = 415\text{ nm}$ et des seuils interbandes vers $\lambda = 500\text{ nm}$ et $\lambda = 310\text{ nm}$ respectivement. Pour accéder aux nombreuses informations décrivant la dynamique électronique après excitation, il est nécessaire d'obtenir des impulsions de pompe et/ou de sonde dans le bleu. Cette gamme de longueurs d'onde peut être atteinte grâce au

doublage en fréquence des impulsions rouges issues du laser à l'aide d'un cristal de BBO (beta borate de baryum) d'une épaisseur de 500 μm .

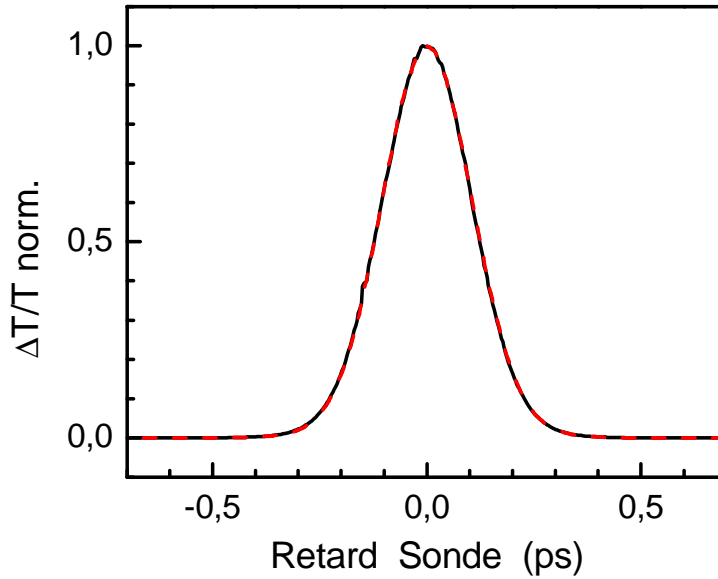


Figure 2. 9 : Mesure d'auto-corrélation en intensité effectuée au niveau de l'échantillon. La courbe rouge représente un ajustement par une gaussienne.

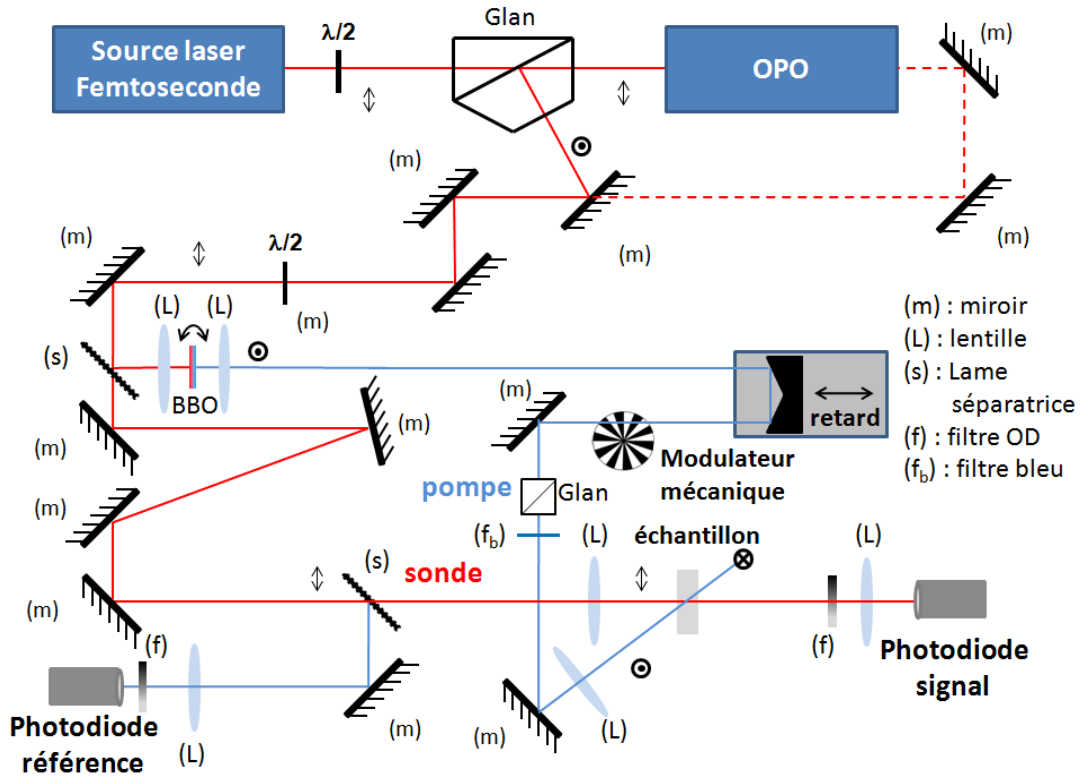
Cette génération de second harmonique est réalisée dans une configuration de type I où l'onde fondamentale présente une polarisation ordinaire (o) et l'onde harmonique crée une polarisation extraordinaire (e). L'accord de phase se traduit par : $2\vec{k}_o(\omega) = \vec{k}_e(2\omega)$ et $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$. Si θ représente l'angle formé par la direction de propagation du faisceau fondamental et l'axe optique du cristal, nous obtenons :

$$\frac{1}{n_o^2(\omega)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2(2\omega)} \quad (2.7)$$

L'accordabilité du laser nous permet, en jouant sur cet angle d'accord de phase, d'obtenir des impulsions laser allant de 350 nm à 540 nm. Le faisceau qui est polarisé verticalement à la sortie du cube polariseur est rendu horizontal grâce à une lame demi-onde $\lambda/2$ afin de pouvoir ajuster l'angle θ pour une incidence normale (figure 9(b), (c), (d)). Pour obtenir un bon rendement de conversion, le faisceau est focalisé sur le cristal de BBO à l'aide d'une lentille de distance focale 5 cm. Le faisceau harmonique à 2ω est ensuite collimaté par une seconde lentille et la composante initiale rouge est éliminée grâce à un filtre coloré adapté. En jouant sur les différents trajets optiques des faisceaux de pompe et de sonde, nous pouvons obtenir quatre configurations possibles pour notre dispositif pompe-sonde : une pompe rouge et une sonde soit rouge soit bleu ou une pompe bleue avec une sonde soit rouge ou bleu (figure 2. 10).

Nous avons également utilisé un oscillateur paramétrique optique (OPO), pour obtenir une plus large gamme spectrale, allant de 1000 nm à 1600 nm avec une puissance de sortie pouvant atteindre 450 mW. Ainsi, en utilisant les trajets optiques dédiés au doublage de fréquence, nous avons pu compléter notre gamme spectrale dans le visible que nous ne pouvons pas atteindre avec la source laser chameleon, c'est-à-dire entre la longueur d'onde de 540 nm et 680 nm (figure 2. 10).

(c)



(d)

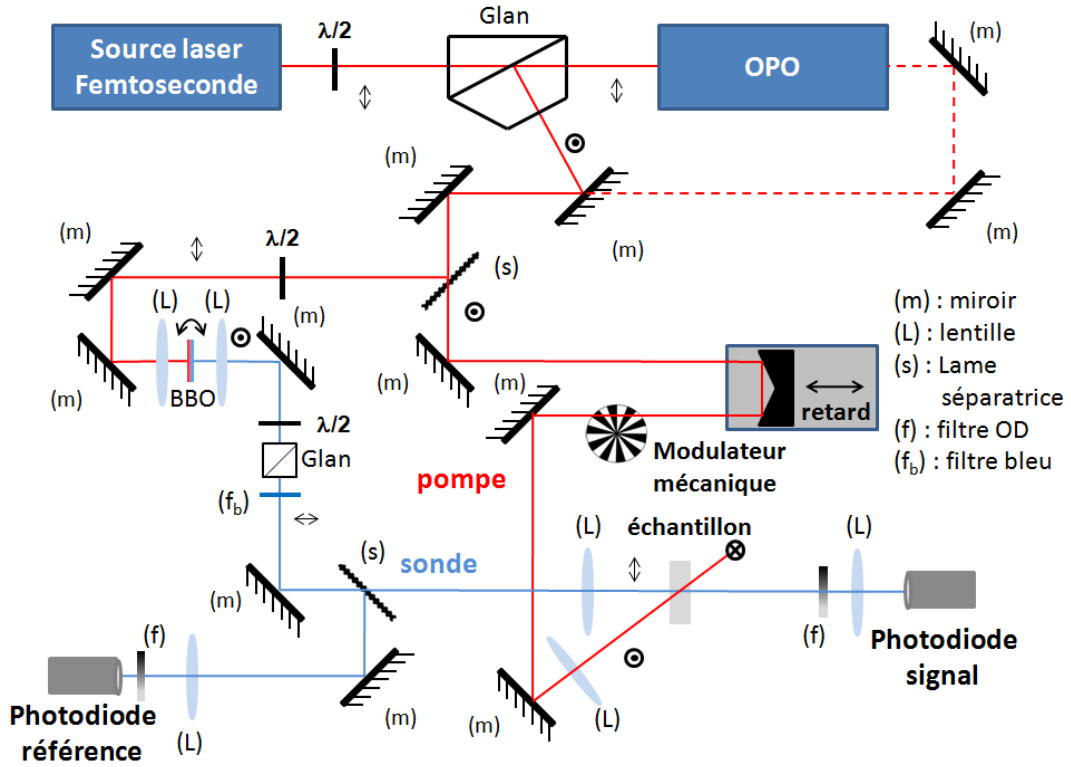


Figure 2. 10 : Dispositif pompe-sonde pour différentes configurations de pompe et de sonde : (a) ω/ω , (b) $2\omega/2\omega$, (c) $2\omega/\omega$ et (d) $\omega/2\omega$.

II. Présentation des différents échantillons étudiés

Dans cette partie, nous allons décrire les différents types d'échantillons étudiés. Ces nano-objets qui ont été synthétisés par différents groupes de recherche sont principalement des nanoparticules métalliques de différentes compositions, formes et structures. Nous avons aussi étudié des nano-systèmes hybrides semi-conducteur/métal et métal/diélectrique. Nous détaillerons brièvement les différentes techniques de synthèse et la caractérisation des produits dans ce paragraphe.

II.1 Nano-triangles d'argent

Les différents nano-triangles que nous avons étudiés ont été obtenus par deux techniques de synthèses afin de faire varier leurs dimensions sur une large plage. Nous avons ainsi pu obtenir des nano-objets dont les épaisseurs varient de 4 à 8 nm et dont les cotés varient de 25 nm à 85 nm. Ces nano triangles d'argent ont été synthétisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) par une technique dite de croissance sur germes. Elle présente un avantage pour la production à grande échelle et elle permet, par rapport à des procédés classiques de nucléation homogène, de dissocier les étapes de nucléation et de croissance des nanoparticules, rendant ainsi plus facile le contrôle de la taille et de la forme de ses objets [2, 3].

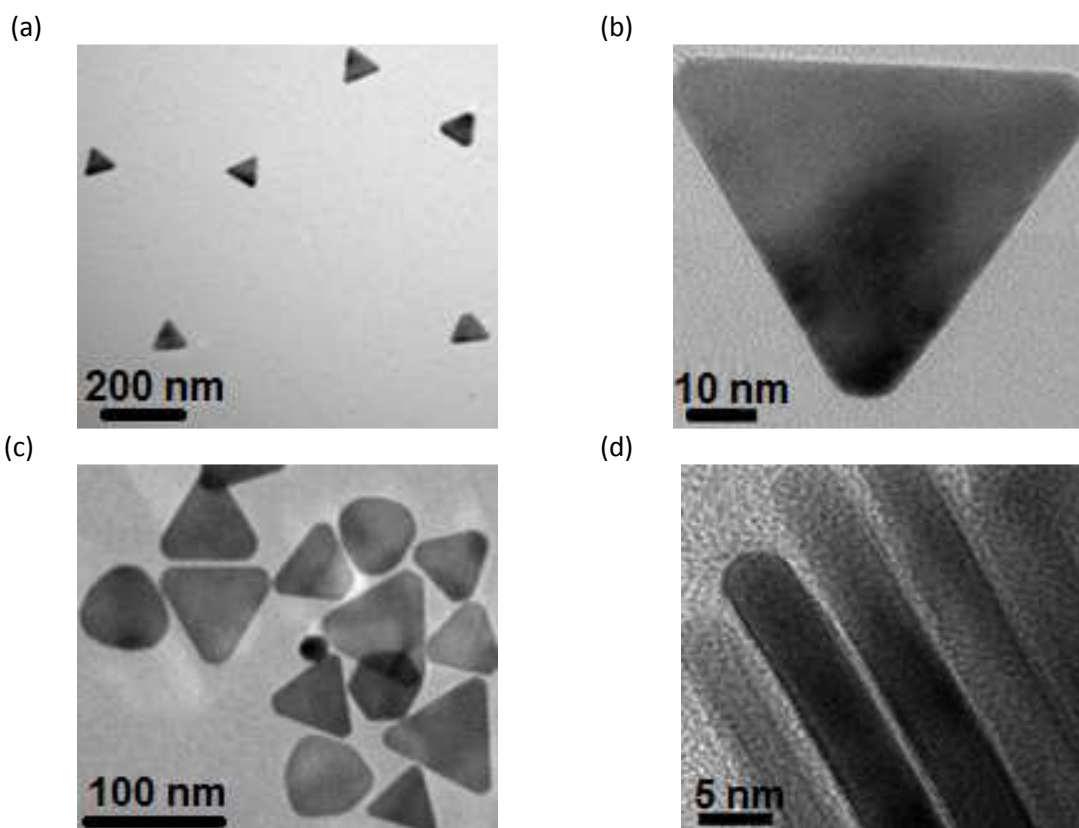


Figure 2. 11: (a-c) Images TEM d'un échantillon de nano-triangles d'argent synthétisés dans un milieu de croissance contenant du PVP et du citrate. (d) Image TEM de plusieurs nano-triangles d'argent tombés sur la tranche.

Nous utilisons des nano-sphères d'argent de rayon $R = 3.3 \pm 0.8 \text{ nm}$ qui ont été synthétisées dans une solution aqueuse par la réduction de nitrate d'argent (AgNO_3) par du tétrahydruroborate (NaBH_4). Ces nano-sphères dont la résonance plasmon de surface se situe à 383 nm présentent une

bonne mono-dispersité. La résonance possède une largeur à mi hauteur $\Delta\lambda = 70\text{nm}$. Cette solution de nano-sphères d'argent est ensuite introduite dans une solution de croissance contenant de l' AgNO_3 , de l'acide L-ascorbique (AA), du Poly-vinyl-pyrrolidone (PVP) et un composé carboxylique (citrate) à une température ambiante. La réduction de l'argent sur ces nano-sphères d'argent s'effectue préférentiellement sur certaines facettes favorisant la croissance à deux dimensions. Nous obtenons ainsi des nano-triangles (nano-prismes) plats d'épaisseur de l'ordre de $e = 5\text{nm}$ [4]. Le contrôle de la longueur des cotés se fait grâce au contrôle de la quantité d'ions Ag^+ présents dans la solution de croissance ou par le nombre de germes présents dans celle-ci. En ce qui concerne le contrôle de l'épaisseur, il s'est avéré qu'en changeant le citrate par un autre composé carboxylique possédant moins de groupe COO^- , la cinétique de croissance des objets est modifiée ce qui permet la synthèse de nano-triangles plus épais [4]. L'utilisation d'un composé carboxylique avec seulement deux groupes COO^- (succinate) permet d'obtenir des triangles d'une épaisseur d'environ 8nm . Ces deux techniques de synthèses nous ont ainsi permis d'obtenir des nano-triangles avec une gamme d'épaisseur comprise entre 4 et 8 nm et des cotés allant de 25 nm à 85 nm, les échantillons ayant une concentration d'environ $C_{tri} = 2 \cdot 10^{11} \text{ particules.ml}^{-1}$.

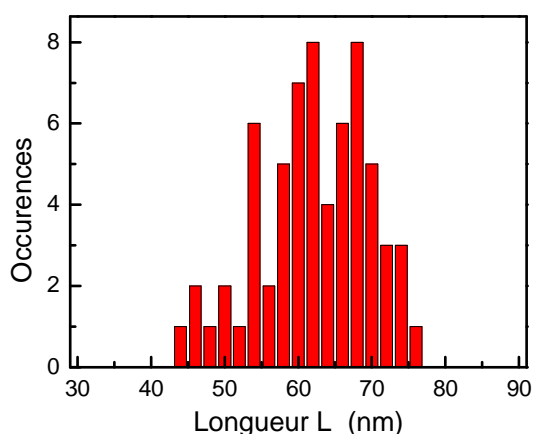


Figure 2. 12 : Statistique sur la longueur des cotés d'un échantillon de nano-triangles d'argent ($L = 62.6 \pm 8.2 \text{ nm}$).

Les images TEM de ces objets présentés sur la figure 2. 11 nous montrent une forte proportion de nanostructures triangulaires (85%), mais qui co-existent avec des forme hexagonales et circulaires (15%). Nous notons de plus que les nano-triangles ont au niveau des pointes une forme arrondie ou tronquée. La longueur des nano-triangles est aisément mesurable par imagerie TEM, contrairement à l'épaisseur, qui est difficilement accessible. En effet, la majorité des nano-triangles ont tendance à se déposer a plat sur le substrat et rares sont ceux qui se déposent sur la tranche (figure 2. 11d). Concernant la mono-dispersité des échantillons, ces images TEM ont montré une forte dispersion en taille au niveau de la longueur des cotés des nano-triangles (figure 2. 12), mais vraisemblablement une faible dispersion au niveau de l'épaisseur. Sur la figure 2. 13 sont représentés les spectres d'extinction de deux échantillons de nano-triangles de tailles différentes mais d'épaisseur $e = 5 \text{ nm}$. Le premier de coté $L = 62.6 \text{ nm}$ a sa résonance plasmon de surface centrée autour de 850 nm tandis que le second de coté $L = 32 \text{ nm}$ a une résonance plasmon de surface centrée au alentour de 700 nm. Ces résonances présentent une largeur à mi-hauteur importante causée par leur forte dispersion en taille, principalement celles des cotés des nano-triangles ($\Delta\lambda = 180 \text{ nm}$ et $\Delta\lambda = 200 \text{ nm}$ respectivement). La résonance située à 400 nm correspond aux produits sphéroïdaux

présents dans l'échantillon. Nous observons de plus trois autres pics situés aux environs de 332 nm , 450 nm et 500 nm correspondant aux modes quadrupolaires hors et dans le plan et au mode dipolaire hors du plan [5-8].

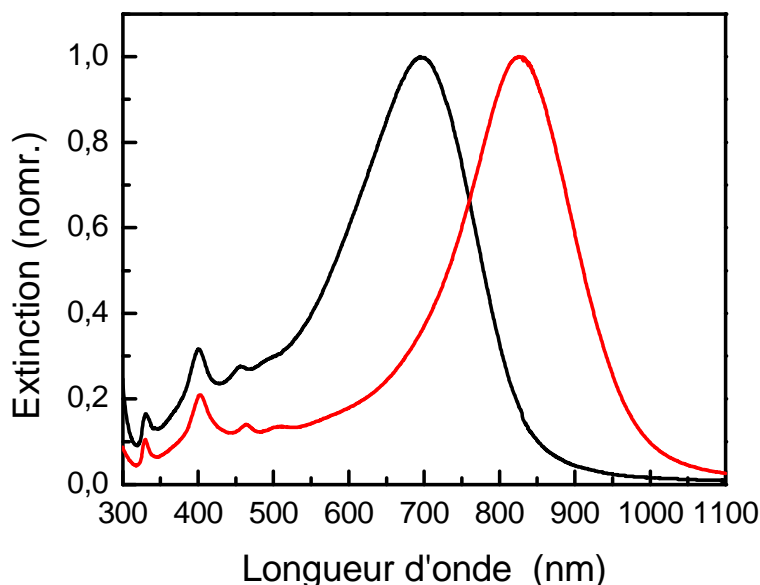


Figure 2. 13 : Spectres d'extinction de deux échantillons de nano-triangles d'argent d'épaisseur $e = 5\text{ nm}$ et de côté $L = 61\text{ nm}$ (courbe rouge), et $L = 32\text{ nm}$ (courbe noire).

II.2 Bipyramides d'or et bipyramide cœur-coquille or-argent

Les échantillons de nano-bipyramides d'or ont été synthétisés dans le laboratoire de l'ICMCB en utilisant une technique de croissance sur germe [9]. Les germes, constitués de nano-sphères d'or, sont tout d'abord préparés en mélangeant 0.3 mL de NaBH_4 à 10 mM en solution aqueuse avec une solution de 20 mL d'acide chlororique (HAuCl_4) à 0.125 mM et 0.25 mM de citrate de sodium sous agitation rapide. La réaction s'effectue au bout de 5 heures afin de permettre la décomposition totale de NaBH_4 .

La synthèse des bipyramides d'or se fait en injectant un faible volume (entre 15 et $80\text{ }\mu\text{L}$) de germes d'or fraîchement synthétisés dans une solution de croissance préalablement préparée. Celle-ci est composée de 0.5 mL de HAuCl_4 à 10 mM à laquelle nous ajoutons 10 mL de Cetyltriméthylammonium-bromide (CTAB) à 0.1 M et 0.2 mL d'acide chlorhydrique (HCl) à 1 M afin d'obtenir un pH compris entre 3 et 4. La réduction des ions Au^{3+} en Au^0 est effectuée par l'addition de $80\text{ }\mu\text{L}$ d'acide L-ascorbique à 0.1 M . La croissance est réalisée sous une faible agitation à 35°C pendant 2 heures. Nous obtenons ainsi des bipyramides d'or entourées d'une bicouche de CTAB. La solution est ensuite réfrigérée à 5°C pendant quelques heures, afin de précipiter l'excès de CTAB qui y est présent. Ce précipité est ensuite éliminé par centrifugation. Le processus est répété jusqu'à obtenir une concentration de CTAB de 1 mM .

Sur la figure 2. 14a est représentée l'image TEM d'un échantillon de bipyramides d'or. Nous observons clairement la forme anisotrope de ces bipyramides d'or (une forme de bicône) et nous remarquons la présence de nanoparticules sphéroïdales qui sont un coproduit indésirable. Ces images TEM montrent également une faible dispersion en taille pour la longueur et pour le diamètre de la bipyramide d'or (figure 2. 15a).

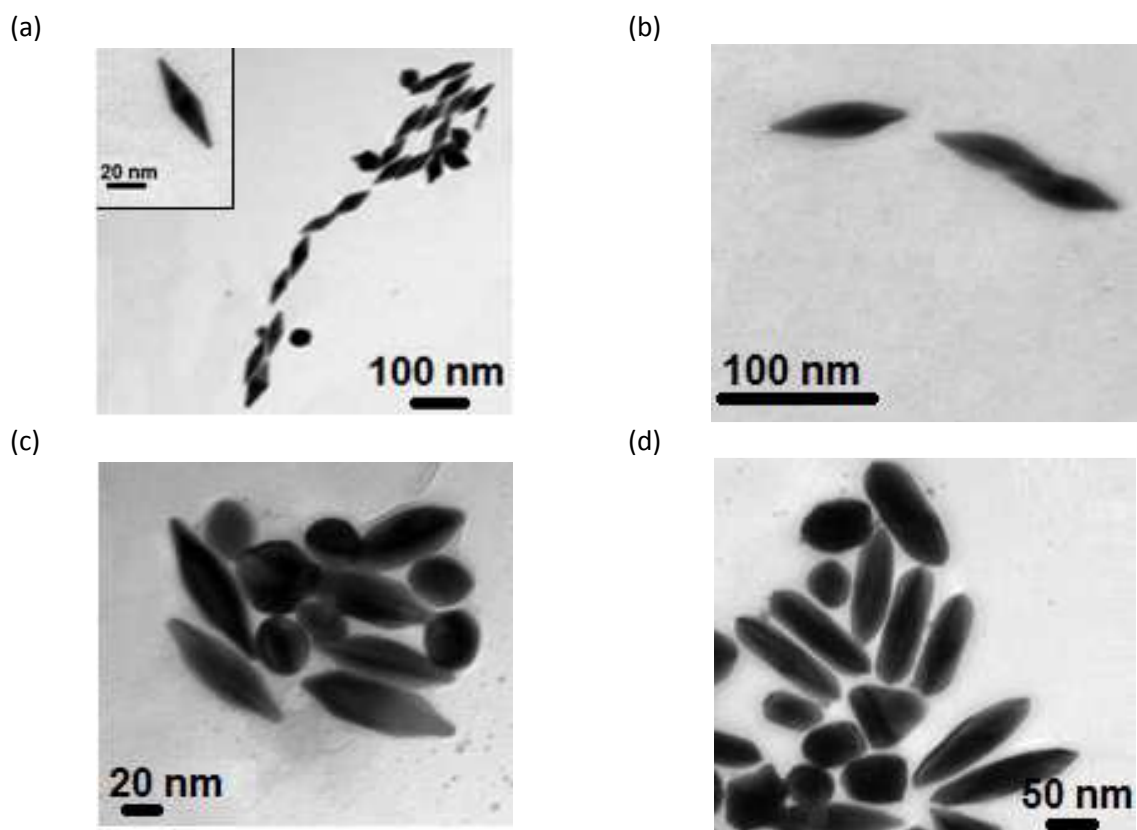


Figure 2. 14 : (a) Images TEM d'un échantillon de bipyramides d'or de longueur $L = 91 \pm 8 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 29 \pm 4 \text{ nm}$. (b, c, d) Images TEM de trois échantillons de bipyramides d'or recouvertes d'argent pour 3 dépôts d'argent différents.

Concernant la morphologie de ces bipyramides, et en particulier la forme de leur section, des études par imagerie TEM haute résolution et par diffraction ont mis en évidence une base proche d'une forme pentagonale de ces objets [9]. Cependant des études plus récentes par imagerie TEM 3D [10, 11], ont montré que la section de ces bipyramide d'or est plus proche d'une section hexagonale que pentagonale.

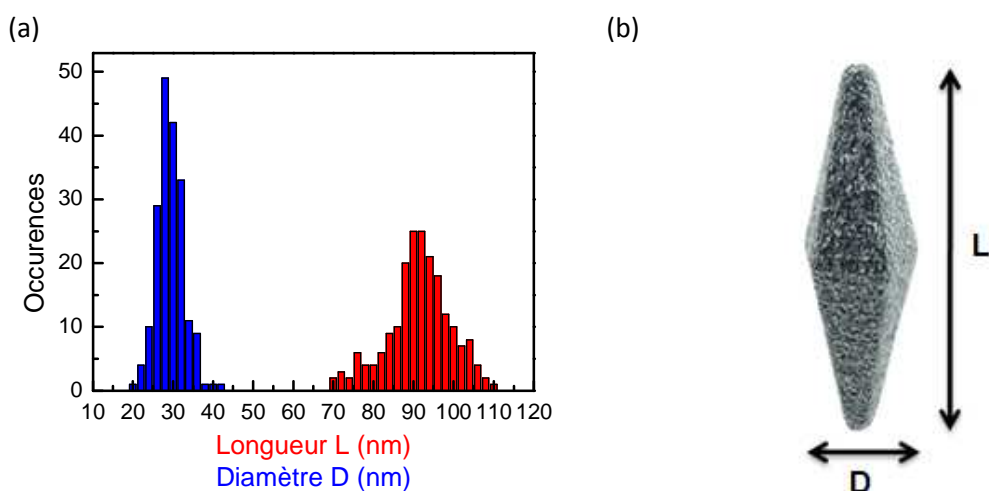


Figure 2. 15 : (a) Statistique d'un échantillon de bipyramide d'or de longueur $L = 91 \pm 8 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 29 \pm 4 \text{ nm}$. (b) Représentation schématique d'une bipyramide d'or.

La figure 2. 16 représente les spectres d'extinction de trois échantillons de bipyramides d'or de différentes tailles dont les longueurs sont de 130,78 et 41 nm et leurs diamètres respectifs 40,28 et 17 nm. Nous observons la présence de deux résonances, l'une correspondant à l'axe longitudinal des bipyramides située dans l'infrarouge et l'autre située aux alentours de 530 nm correspond aux produits sphéroïdaux présents dans la solution. Cette dernière cache la résonance plasmon transverse des bipyramides d'or qui est faible mais observable pour des échantillons purs [12]. Nous remarquons que plus la bipyramide d'or est allongée, plus la résonance plasmon longitudinale se déplace vers l'infrarouge. Ceci s'explique par une augmentation du rapport d'aspect entraînant un décalage vers l'infrarouge de la résonance plasmon de surface analogue à ce qui est observé pour des ellipsoïdes ou des bâtonnets (voir chapitre 1 section III.4).

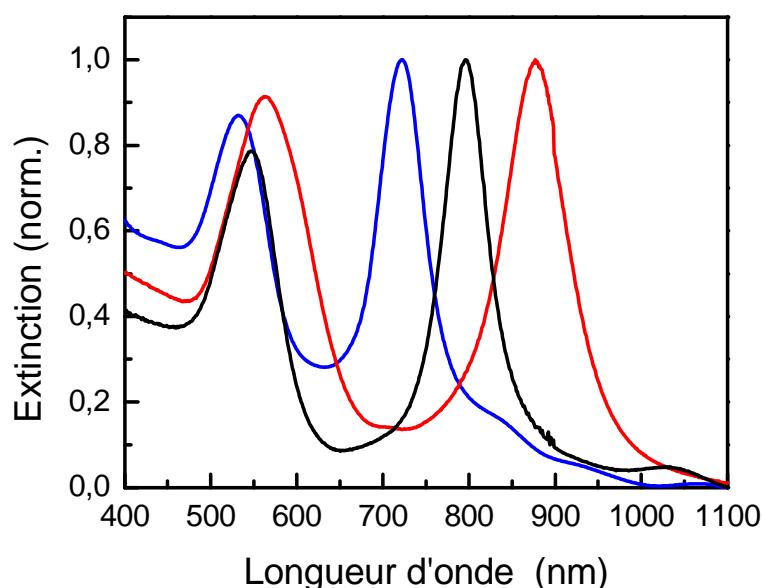


Figure 2. 16 : Spectre d'extinction de trois échantillons de bipyramides d'or de différentes tailles. Leurs longueurs sont 130 , 78 et 41 nm et leurs diamètres respectifs 40, 28 et 17 nm en rouge, noir, bleu respectivement.

La synthèse des bipyramides d'or recouvertes d'un dépôt d'argent s'effectue en mélangeant 80 mg de PVP dans 5mL d'une solution de bipyramides d'or nettoyée et en agitant doucement la solution pendant 20 minutes. Un volume d' AgNO_3 à 1 mM est ensuite ajouté dans la solution (entre 0.3 mL et 1 mL) suivi de 0.1 mL à 0.1 M d'acide L-ascorbique. Le choix du volume d' AgNO_3 injecté dans le milieu réactionnel va permettre de jouer sur la quantité d'argent déposée sur les facettes des bipyramides d'or. La réduction des ions Ag^+ est initiée en réduisant lentement le pH à 8 en ajoutant goutte à goutte une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) à 0.1 M [10, 11]. La figure 2. 14 b, c, d, représente les images TEM des différents échantillons de bipyramides d'or recouvertes d'argent pour un même cœur mais avec une quantité d'argent déposée différente. Ces images TEM, ainsi que les expériences d'imageries TEM 3D, ont montré que l'argent avait tendance à se déposer préférentiellement sur les faces des bipyramides d'or plutôt qu'au niveau des pointes ou de la base, modifiant significativement la morphologie de l'objet [10].

La figure 2. 17 présente les spectres d'extinction d'un échantillon de bipyramides d'or (courbe noire) et de trois échantillons cœur-coquille issues du même cœur pour trois dépôts d'argent différents correspondant à un volume d'ion Ag^+ injecté de 0.25, 0.5 et 1 mL. Nous remarquons que plus le dépôt d'argent est important, plus la résonance plasmon de surface se décale vers le bleu, ainsi que

celles des sphéroïdes présents dans la solution. Ceci s'explique par le fait que la fonction diélectrique de l'argent est différente de celle de l'or, par conséquent la fonction diélectrique effective de la particule évolue vers celle de l'argent pur au fur et à mesure que l'épaisseur de la coquille croît. De plus, le revêtement de la couche d'argent, qui a tendance à se déposer essentiellement sur les facettes puis sur la base de la bipyramide entraîne une diminution du rapport d'aspect global. Ces deux effets combinés vont entraîner un décalage de la résonance plasmon de surface vers le bleu [10, 11, 13].

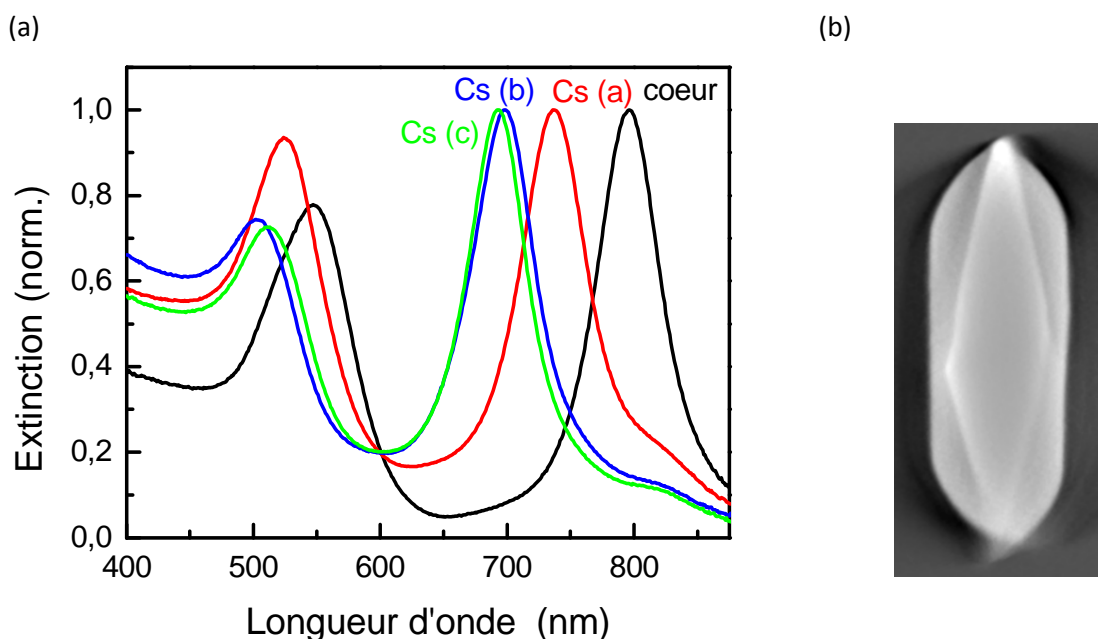


Figure 2. 17 : Spectres d'extinction d'un échantillon de bipyramide d'or ($L = 78 \text{ nm}$ et $D = 28 \text{ nm}$) (courbe noire), et trois échantillons cœur-coquille Au@Ag pour trois dépôts d'argent différents réalisés sur le même cœur avec un volume d'argent injecté de 0.25, 0.5 et 1 mL correspondant aux courbes rouge, bleu, verte respectivement. (b) Image TEM d'une bipyramide d'or recouverte d'une coquille d'argent.

II.3 Nano-sphères métalliques recouvertes de coquilles de silice : Ag@SiO₂ et Au@SiO₂

Les échantillons d'Ag@SiO₂ ont été synthétisés par deux méthodes différentes au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux (CRPP) et à l'ICMCB. Nous avons obtenu plusieurs séries d'échantillons cœur-coquille dont le cœur d'argent pour chaque série est de diamètre $D = 25 \text{ nm}$ et dont l'épaisseur de la coquille de silice varie. Concernant les échantillons d'Au@SiO₂ synthétisés au CRPP, nous avons obtenu quatre échantillons d'AuSiO₂ dont la méthode de synthèse est identique pour ses quatre échantillons. Nous avons obtenu ainsi des nano-sphères d'or avec des diamètres allant de $D = 14.1 \text{ nm}$ à $D = 84.7 \text{ nm}$ et des épaisseurs de coquille allant de 7.2 nm à 24.6 nm .

Méthode 1 (Ag@SiO₂) :

La synthèse des particules d'argent s'effectue tout d'abord en préparant une solution de 30 mM d'hydrogénosulfure de sodium (NaHS) dans de l'éthylène-glycol (EG) dont nous contrôlons le vieillissement qui est un paramètre important pour la suite de la synthèse. Ensuite, une solution de 60 mL d'EG est chauffée dans un ballon de 250 mL à 150°C pendant 2 heures. Après 30 minutes de chauffage, un volume de 35 μL de la solution vieillie de NaHS dans l'EG précédemment préparée est

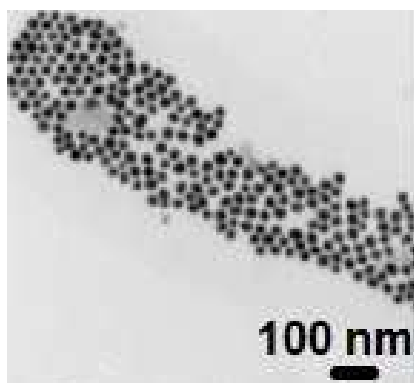
injecté dans le milieu réactionnel ainsi que 15 mL d'une solution de PVP mélangée avec de l'EG. Puis 5 mL d'une solution d'AgNO₃ à 0.16 M mélangée dans de l'EG est ensuite ajoutée dans le milieu réactionnel. La solution devient jaune immédiatement ce qui traduit la présence de nanoparticules d'argent. La réaction est arrêtée en plaçant le ballon de réaction dans un bain d'eau glacée. Cette trempe permet d'arrêter la croissance et d'empêcher l'agrégation des particules. Cette solution est ensuite nettoyée par centrifugation et re-dispersée dans de l'éthanol (EtOH). Nous obtenons ainsi des nanoparticules d'argent de 25 nm de diamètre.

La synthèse des échantillons cœur-coquille a été effectuée en mélangeant 3,75 mL de la solution de nanoparticules d'Ag précédemment préparée avec une solution d'eau désionisée et de l'ammoniac, avec un rapport en volume de 93,8 / 5 / 1,2 pour l'éthanol, l'eau et l'ammoniac respectivement, sous agitation magnétique continue. En faisant varier la quantité de précurseur de silice de TEOS (tétraéthylorthosilicate), une large gamme d'épaisseur de coquille d'argent peut alors être synthétisée. Le tout est mélangé dans le milieu réactionnel par agitation magnétique pendant 12 heures à une température de 20°C. A la fin de la croissance de la coquille de silice, les nanoparticules synthétisées sont ensuite lavées par centrifugation et redispersées dans l'eau. Nous avons ainsi par cette méthode quatre échantillons de nanoparticules cœur-coquilles pour des rapports de rayon R_2/R_1 allant de 1.4 à 2.58 ou R_2 correspond à l'épaisseur totale de la nanoparticule et R_1 correspond à l'épaisseur du cœur (figure 2. 18a).

Méthode 2 (Ag@SiO₂) :

La synthèse des nanoparticules d'argent s'effectue par une méthode de réduction standard du citrate de sodium [14]. Pour cela, nous ajoutons 9 mg de citrate d'argent dans un mélange d'eau et de glycérol (40% en volume) dans un ballon de 100 mL porté à 117°C. Une minute plus tard, nous ajoutons 1 mL de citrate de sodium à 0.135 M en plaçant la solution à un pH de 5 et à une température de 97 °C pendant 1 heure. La solution obtenue de nanoparticules d'argent est ensuite stockée à une température de 4°C. Nous ajoutons ensuite gouttes à gouttes 2 mL d'une solution polyéthylène-glycol à 58 μM (mPEG-SH) fraîchement préparée dans une solution de 20 mL de nanoparticules d'argent sous agitation thermique pendant 1 heure, en assurant le remplacement des molécules de citrate à la surface des particules d'argent. La solution a ensuite été centrifugée afin d'éliminer l'excès de mPEG-SH. Le précipité est ensuite re-dispersé dans 2 mL d'éthanol.

(a)



(b)

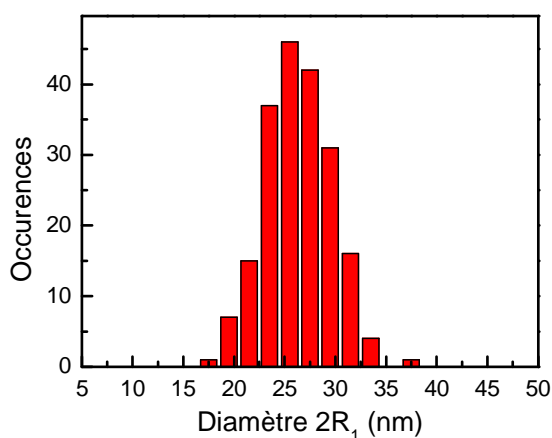
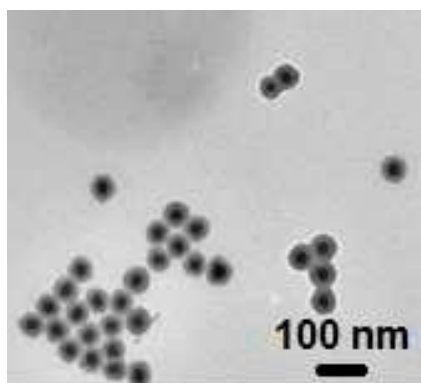


Figure 2. 18 : (a) Image TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent de diamètre $2R_1 = 26.3 \pm 3.3$ nm accompagné de sa statistique sur le diamètre (b).

La synthèse des échantillons cœur-coquille Ag@SiO₂ est réalisée selon la méthode indiquée dans la référence [15]. Dans une solution de 2 mL de nanoparticules d'argent (Ag-mPEG-SH), nous ajoutons 14.36 mL d'éthanol, suivie de l'addition de 3 µL d'eau, de 253,3 µL de NH₃ (30%) et 100.8 µL de TEOS mélangé dans une solution d'éthanol à 0.16 µM. La réaction se déroule pendant environ 14 heures sous agitation magnétique. La solution est ensuite purifiée par centrifugation. Le contrôle de l'épaisseur de la coquille s'effectue en jouant sur la concentration des nanoparticules d'argent dans la solution ainsi qu'en jouant sur la quantité de TEOS et sur le temps de la réaction. Par cette méthode, nous avons obtenu 10 échantillons cœur-coquille avec des épaisseurs de coquille telles que R_2/R_1 varie de 1.64 à 5.7.

La différence notable entre ces deux synthèses se situe au niveau du ligand présent à la surface des sphères d'argent qui serviront d'accroche pour la silice. En effet, dans la méthode 1 nous avons du PVP autour des nano-sphères d'argent qui va servir d'accroche pour la silice et dans la méthode 2, nous avons du mPEG-SH.

(a)



(b)

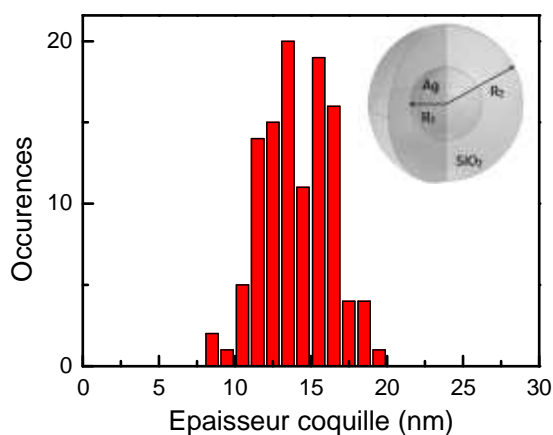


Figure 2. 19 : (a) Représentation schématique de structure d'une particule cœur-coquille Ag@SiO₂ accompagné de ses dimensions caractéristiques R_1 et R_2 . (b) Image TEM d'un échantillon cœur-coquille d'Ag@SiO₂ pour une épaisseur de coquille de 14.0 ± 2.2 nm correspondant à un rapport $R_2/R_1 = 2.2$. (b) Statistique sur l'épaisseur de la coquille de silice.

Sur la figure 2. 18a et la figure 2. 19b sont présentées une image TEM d'un échantillon de nanoparticules d'argent et d'un échantillon cœur-coquille issus de la 2^e méthode de synthèse pour un rapport $R_2/R_1 = 2.2$. Nous observons une dispersion en taille relativement faible des particules d'argent et des épaisseurs de la coquille de silice. Les images TEM ne nous permettent pas de décrire correctement la nature du contact mécanique, c'est-à-dire de savoir s'il y a un contact direct ou la présence d'une interface molle entre la particule d'argent et la silice.

La figure 2.20 représente les spectres d'extinction d'un échantillon de nanoparticules d'argent et d'un échantillon de particules cœur-coquille issues du 2^{ème} protocole de synthèse ayant une épaisseur de coquille telle que $R_2/R_1 = 2.2$. Nous remarquons un faible décalage de la résonance plasmon de surface pour l'échantillon cœur-coquille, qui est provoqué par la présence de silice. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre I à la section III.2, la position de la résonance plasmon de surface dépend de l'indice du milieu environnant. La présence d'une coquille de silice va donc légèrement modifier sa position ($n_{SiO_2} > n_{H_2O}$).

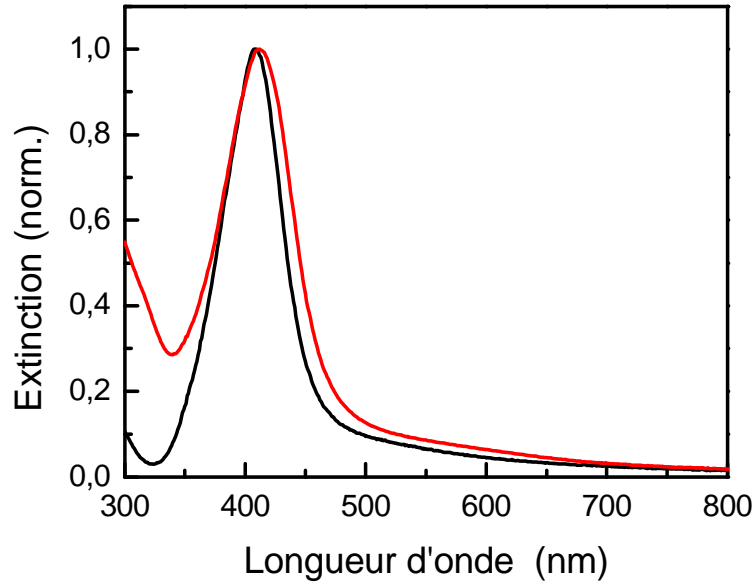


Figure 2. 20 : Spectres d'extinction d'un échantillon de nano-sphères d'argent (courbe noire) et d'un échantillon cœur-coquille pour un rapport $R_2/R_1 = 2.2$.

Méthode 3 (Au@SiO₂) :

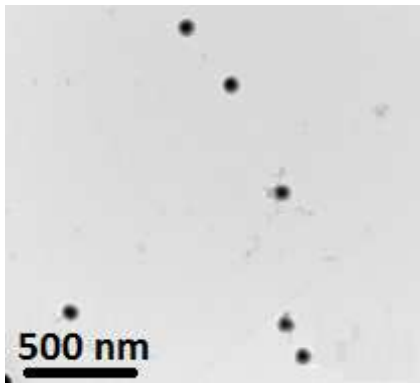
La synthèse de nanoparticules d'or avec des diamètres différents s'effectue par une méthode de réduction standard du citrate de sodium [16]. Pour cela, nous ajoutons 1 mL HAuCl₄ à 25 mM dans une solution de citrate de sodium à 2.2 mM (150 mL) dans un ballon de 250 mL chauffé à 117 °C. La solution passe d'une couleur jaune à gris bleuté puis devient rose au bout d'une dizaine de minute, traduisant la présence de nanoparticules d'or d'une taille d'environ $D = 10$ nm. La synthèse de nanoparticules d'or de plus grande diamètre s'effectue en injectant dans cette solution préalablement refroidie à une température de 90°C, une solution d'1 mL de citrate de sodium à 60 mM et 1 mL de HAuCl₄ à 25 mM. La réaction s'achève au bout de 30 min. La répétition de cette dernière étape permet ainsi d'obtenir des nanoparticules de plus en plus grosses. Nous ajoutons ensuite gouttes à gouttes 2 mL d'une solution de mPEG-SH à 36.5 μM dans une solution de 40 mL de nanoparticules d'or sous agitation magnétique pendant 30 minutes, en s'assurant le remplacement des molécules de citrate à la surface des particules d'or. La solution est ensuite centrifugée afin d'éliminer l'excès de mPEG-SH. Le précipité est ensuite re-dispersé dans 2 mL d'éthanol.

La synthèse des échantillons cœur-coquille Au@SiO₂ est réalisée de la même manière que dans la méthode 2 (AgSiO₂). Nous avons ainsi obtenu avec cette méthode des nanoparticules d'or de diamètres valant $D = 14.1$; 55.8 ; 61.3 et 84.7 nm avec des épaisseurs de coquille respectifs de $R_2 - R_1 = 7.1$; 17.1 ; 24.6 et 15.6 nm, donnant des rapports $R_2/R_1 = 2.02$; 1.61 ; 1.8 et 1.37.

Sur la figure 2. 21 est représentée une image TEM d'un échantillon cœur-coquille Au@SiO₂ avec un rapport $R_2/R_1 = 1.61$. Nous observons une dispersion relativement faible en taille des particules d'or ainsi que pour l'épaisseur de la coquille de silice (figure 2.21b).

La figure 2.22 représente les spectres d'extinction d'un échantillon de nanoparticules d'or de diamètre $D = 55.84 \pm 4.7$ nm et d'un échantillon de particules cœur-coquille ayant une épaisseur de coquille telle que $R_2/R_1 = 1.61$.

(a)



(b)

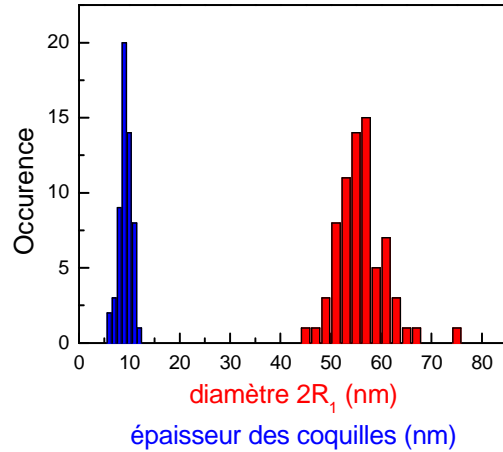


Figure 2. 21 : (a) Image TEM d'un échantillon cœur-coquille d'Au@SiO₂ pour un diamètre du cœur de $D = 55.8 \pm 4.7 \text{ nm}$ et une épaisseur de coquille de $R_2 - R_1 = 17.1 \pm 2.5 \text{ nm}$ correspondant à un rapport $R_2/R_1 = 2.2$. (b) Statistique sur le diamètre de la particule d'or et l'épaisseur de la coquille de silice.

Comme précédemment dans les particules d'Ag@SiO₂, nous notons un faible décalage de la résonance plasmon de surface entre la particule d'or et la particule cœur-coquille qui est dû à l'indice de la silice ($n_{\text{SiO}_2} > n_{\text{H}_2\text{O}}$).

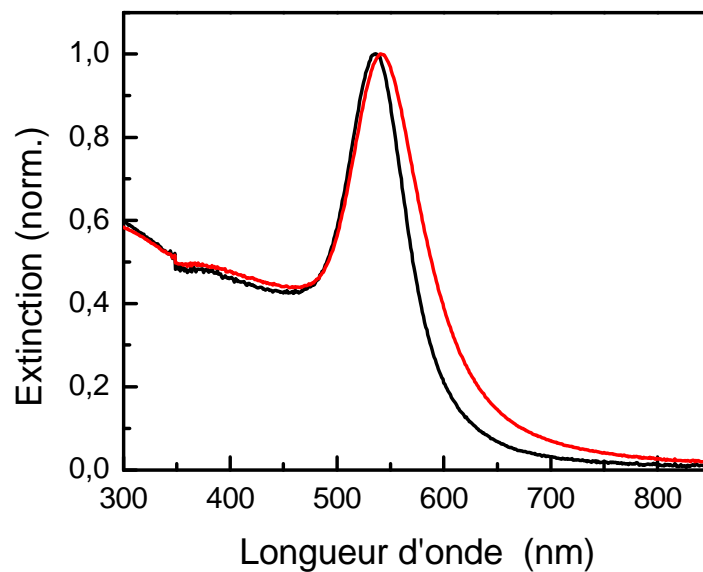


Figure 2. 22 : Spectres d'extinction d'un échantillon de nano-sphères d'or (courbe noire) et d'un échantillon cœur-coquille de rapport $R_2/R_1 = 1.61$.

II.4 Nano-systèmes hybrides ZnO-Ag

L'oxyde de zinc ZnO, utilisé depuis de très longtemps dans l'industrie (peinture, cosmétiques,...), suscite aujourd'hui un réel intérêt, notamment en optoélectronique pour ses propriétés attendues d'émission de lumière dans l'UV, en raison de son gap direct important et une forte énergie de liaison excitonique. Cependant, la luminescence UV attendue est considérablement dégradée par la présence de nombreux défauts contenu dans le matériau réel qui réduisent le rendement de l'émission UV tout en créant une émission visible de largeur et de distribution spectrales variables en fonction des échantillons, ainsi que des propriétés de transport difficiles à maîtriser.

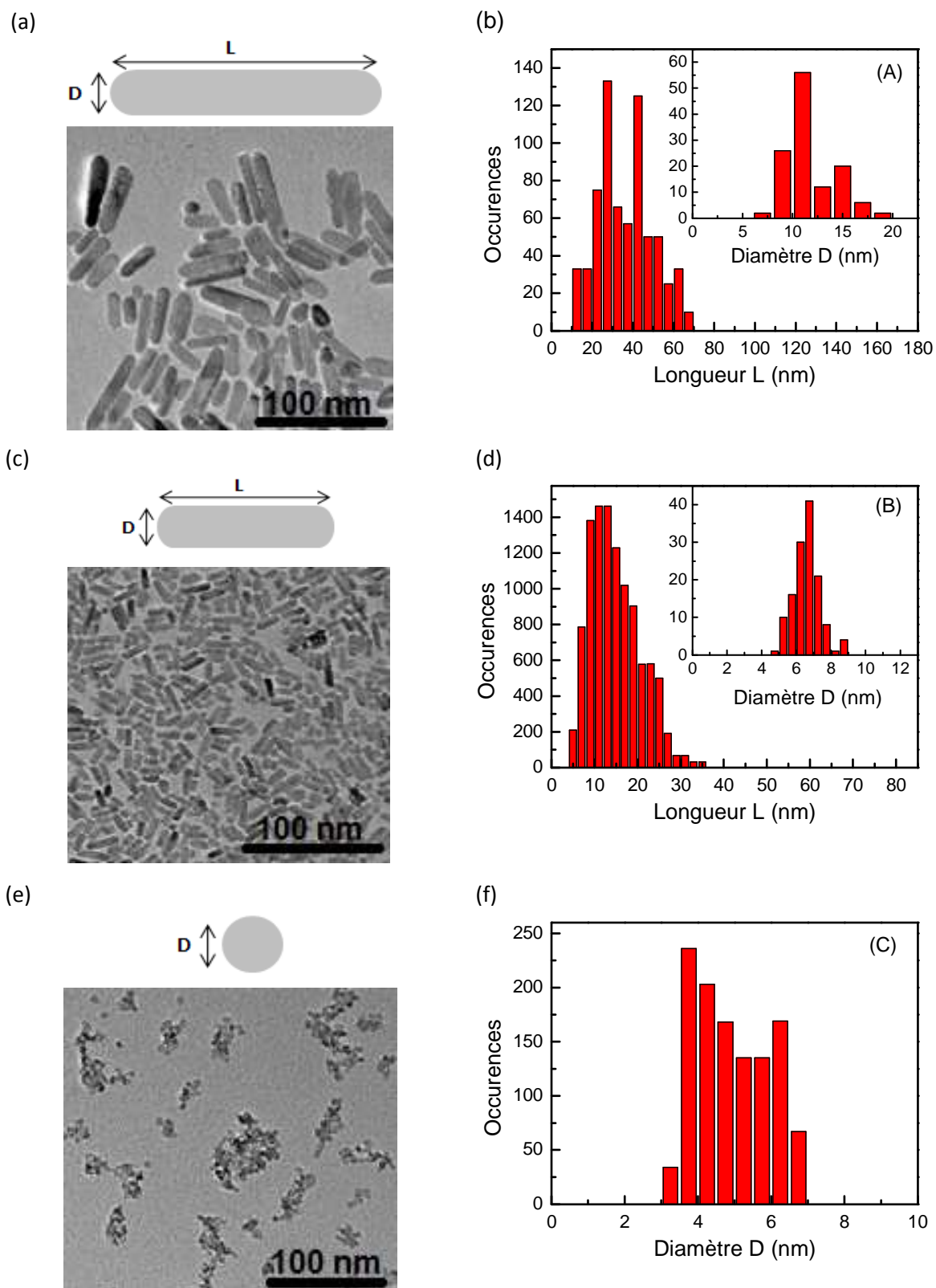


Figure 2. 23 : (a) Image TEM d'un échantillon de grand bâtonnet (A) $L = 36 \pm 13 \text{ nm}$ et $D = 11.7 \pm 2.4 \text{ nm}$, (c) d'un échantillon de petit bâtonnet (B) $L = 15 \pm 6 \text{ nm}$ et $D = 6.6 \pm 0.7 \text{ nm}$, (e) d'un échantillon de ZnO de forme quasi-sphérique (C) avec $D = 4.9 \pm 1 \text{ nm}$ accompagnés respectivement de leur statistique sur leurs dimensions (b),(d),(f).

Ces défauts, nombreux et variés, situés dans le volume ou en surface, dépendent de la taille et des méthodes de synthèse des structures. En outre, on peut s'attendre à une prépondérance des défauts de surface dans les nanostructures puisqu'elles présentent un rapport surface/volume très important. A ce jour, l'influence et le contrôle des défauts sur les propriétés optiques et électroniques de ZnO ne sont pas encore complètement maîtrisés et de nombreuses études restent à faire pour le développement et l'optimisation de dispositifs photoniques et opto-électroniques.

Les différents échantillons de nano-objets hybrides ZnO-Ag (dits Janus) ont été synthétisés au laboratoire LOMA en collaboration avec l'ICMCB par une technique de photo-déposition. Cette technique nous a permis d'obtenir différents échantillons où le semi-conducteur est en contact direct avec la particule d'argent photo-déposé sur celui-ci. Nous avons ainsi obtenu trois types d'échantillons de particules hybrides : un échantillon basé sur des sphéroïdes de ZnO que nous nommerons échantillon hybride (hC) et deux échantillons basés sur des bâtonnets de tailles différents appelé échantillon hybride (hA) pour les grands et (hB) pour les petits bâtonnets.

Les nanoparticules de ZnO ont été synthétisées selon la méthode indiquée dans les références [17, 18]. Cette synthèse s'effectue tout d'abord en préparant séparément une solution d'hydroxyde de potassium (KOH) (1.8748 g dans 88.75 mL de méthanol) et une solution d'acétate de zinc (3.1575 g dans 162.18 mL de méthanol et dans 965 μ L d'eau déminéralisée), que nous plaçons dans un bain à ultrasons, à température ambiante jusqu'à dissolution complète de l'hydroxyde de potassium et de l'acétate de zinc. Une fois les solutions transparentes, la solution d'acétate de zinc est chauffée dans un flacon en verre à une température de 60° sous une atmosphère d'azote puis la solution d'hydroxyde de potassium est injectée dans le milieu réactionnel goutte à goutte sous agitation magnétique. La solution devient blanche rapidement puis transparente au fur et à mesure que nous injectons l'hydroxyde de potassium. Après quelques heures passées à une température de 60°, la solution devient blanche indiquant la formation de nanoparticules de ZnO de diamètre $D = 4.9 \pm 1$ nm que l'on nommera échantillon (C) (figure 2.23e).

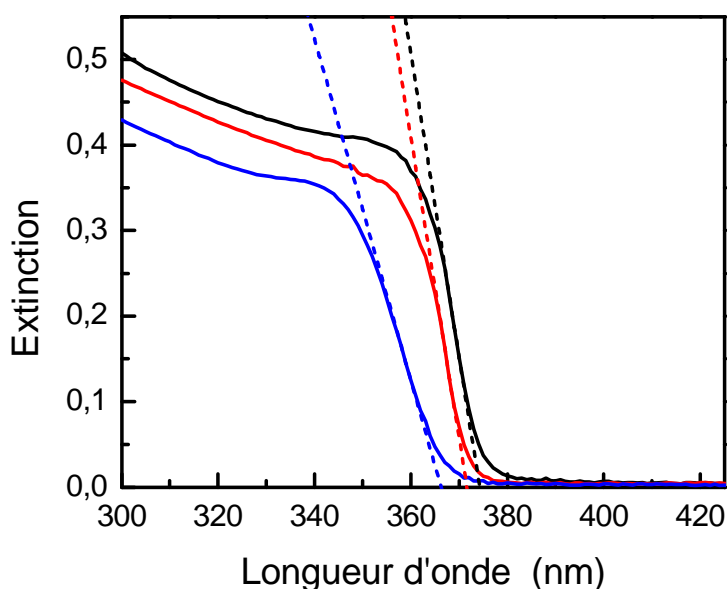
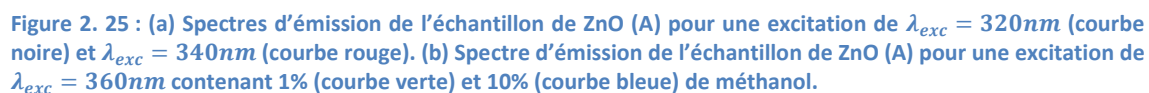


Figure 2. 24 : Spectres d'extinction de trois échantillons de ZnO de différentes formes : les courbes noire, rouge et bleu correspondent respectivement aux échantillons (A), (B) et (C). Les tirets correspondent à la tangente du point d'inflexion utilisée pour obtenir λ_{gap} .

La synthèse des bâtonnets de ZnO est obtenue en condensant la solution de nanoparticules de ZnO par un évaporateur rotatif jusqu'à ce qu'elle devienne incolore. La solution condensée est ensuite chauffée à 60° sous agitation magnétique pendant 5 ou 24 heures formant respectivement deux lots de bâtonnets. Le lot (A) a pour dimension $L = 36 \pm 13nm$ et $D = 11.7 \pm 2.4nm$ et le lot (B) a pour dimension $L = 15 \pm 6nm$ et $D = 6.6 \pm 0.7nm$ (figure 2. 23a, b où est présenté les images TEM de ces deux échantillons de bâtonnets). Ces trois échantillons de ZnO (A), (B) et (C) sont ensuite lavés avec du méthanol par décantation et dispersés dans une solution aqueuse contenant du *dioctyl-sulfosuccinate* de sodium (AOT). Ces différents échantillons de ZnO possèdent une structure cristalline de type wurtzite. Cette structure est un empilement d'une double couches (Zn et O) compactes. En effet, chaque atome de Zn (en site tétraédrique) est entouré de quatre atomes d'oxygène et inversement. Dans cette structures, les paramètres de maille du ZnO sont $a = 0.32 nm$ et $c = 0.52 nm$. Ces nanoparticules de ZnO présentent de nombreux avantages tels que, une faible toxicité, un faible coût et notamment une énergie de cohésion de l'exciton élevée de l'ordre de 60 meV, bien supérieure à l'énergie de l'agitation thermique ambiante qui est de 23 meV (ce qui veut dire que l'exciton créé ne sera pas annihilé thermiquement) ainsi qu'une distance moyenne entre l'électron et le trou, appelée rayon de Bohr, égale à 2.3 nm [19].

La figure 2. 24 représente les spectres d'extinction de ces trois échantillons de ZnO que nous avons étudié. Nous remarquons que lorsque la taille de l'objet diminue, la longueur d'onde du gap λ_{gap} se décale vers le bleu, effet qui est dû à un confinement plus important [20-24]. La détermination de la position du gap est obtenue en traçant la tangente au point d'inflexion du spectre, celle-ci va couper l'abscisse à la valeur λ_{gap} correspondant au gap du semi-conducteur. Nous obtenons ainsi $\lambda_{gap}^A \approx 375 nm$ et $\lambda_{gap}^B \approx 372.4 nm$ pour les bâtonnets (A) et (B) et un gap de $\lambda_{gap}^C \approx 367 nm$ pour les sphéroïdes (C).

Les mesures stationnaires de luminescence des bâtonnets de ZnO représentées sur la figure 2. 25, montrent une émission essentiellement liée aux défauts des échantillons. On identifie sur la figure 2.25(a) une large bande d'émission ventrée vers 550 nm ainsi qu'une bande étroite, de faible amplitude, située vers 375nm. Cette large bande résulte de la présence des nombreux défauts présents dans le ZnO dont les niveaux d'énergie situés dans le gap, plus ou moins proches des bandes de valence et conduction, sont à l'origine des différentes émissions observées dans le visible [25]. Ces différentes transitions, représentées sur la figure 2. 26, constituent autant de voies de relaxation supplémentaires qui peuvent compliquer la dynamique de relaxation des électrons de la bande de conduction en s'ajoutant à la relaxation excitonique située vers 375 nm. On peut ainsi attribuer, à partir de ce diagramme d'émission, que les défauts d'atomes d'oxygènes (lacunes et défauts interstitiels) sont majoritairement responsables de la large bande d'émission représentée sur la figure 2.25(a). Cependant, les caractéristiques spectrales de cette émission peuvent être considérablement modifiées en ajoutant du méthanol dans la solution de ZnO. En effet, le méthanol possède une forte affinité avec les charges présentes à la surface du ZnO et peut ainsi interagir avec la surface et annihiler les transitions d'un certains nombres de défauts de surface. Nous observons ainsi sur les spectres d'émission (figure 2. 25b), obtenus pour une même longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{exc} = 360 nm$), une atténuation de l'émission large bande centrée vers 550 nm d'autant plus importante que la concentration en méthanol est forte. Nous remarquons également la présence d'une bande d'émission violette, d'environ 30 nm de largeur, centrée vers 410 nm à laquelle se superpose une bande d'émission Raman attribuée à l'eau ($\sim 3300 cm^{-1}$) (pic d'émission centré autour de $\lambda = 402 nm$).



55

ces deux spectres d'émissions. La bande violette peut être attribuée à l'émission des défauts liés aux atomes de Zinc (lacunes et interstitiels). De plus, le méthanol s'est avéré être un bon stabilisateur pour nos nanoparticules de ZnO qui ont montré une photo-dégradation dans nos expériences de spectroscopie. Cette photo-dégradation est probablement due à la création de radicaux libres ($\bullet\text{OH}^+$) dans la solution, dégradant ainsi le ZnO. Les particules hybrides ZnO-Ag ont été également diluées (10% en volume) avec du méthanol pour les mêmes raisons.

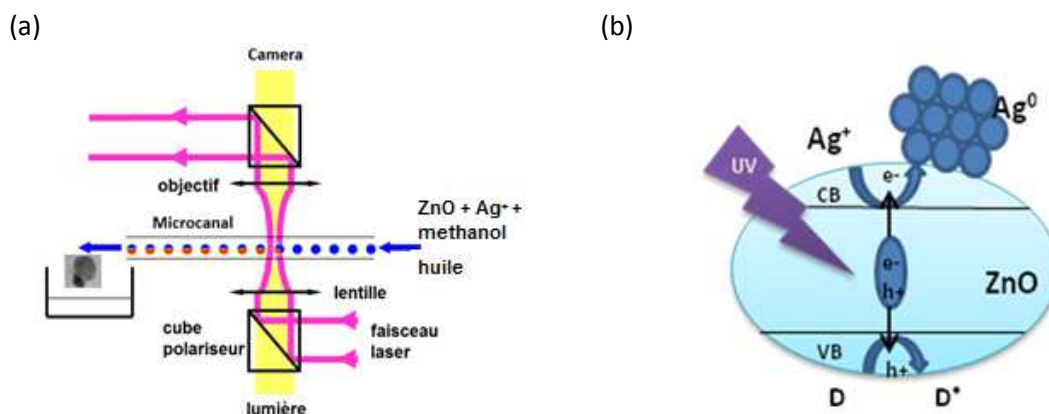


Figure 2. 27 : Schéma de principe du dispositif expérimental permettant la synthèse des particules hybrides de ZnO-Ag (a). Représentation schématisée du procédé de photo-déposition permettant la synthèse des particules hybrides (b).

La synthèse des particules hybrides a été effectuée par une technique de photo-déposition dans un écoulement micro-fluidique continu comme indiqué sur la figure 2. 27a. Le laser continu utilisé est un INNOVA 306C (coherent) fonctionnant à $\lambda = 363\text{ nm}$. L'excitation du semi-conducteur par absorption d'un photon va transférer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi une paire électron-trou. Cet électron va ensuite réduire les ions métalliques Ag⁺ présents dans la solution conduisant à la croissance d'une particule d'argent à la surface du semi-conducteur. Le trou chargé positivement est ensuite récupéré par un agent éliminateur tel que le méthanol ou le formiate de sodium (HCCONa) présent dans la solution (figure 2. 27b).

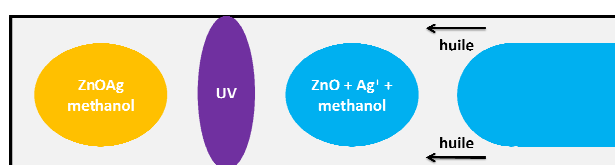


Figure 2. 28 : Schéma représentant le double réacteur micro-capillaire.

La solution réactionnelle est préparée en mélangeant 1.78 mg de nanoparticules, ou bâtonnets de ZnO, avec 1.35 mg de nitrate d'argent (AgNO₃) dilué dans de l'eau et du méthanol. Cette solution aqueuse contenant les particules semi-conductrices, les ions d'argent, et l'agent éliminateur est chargée dans une seringue tandis qu'une seconde seringue est chargée avec de l'huile (hexadécane ou dodécane). Ces seringues sont reliées à un double réacteur micro-capillaire afin d'injecter simultanément les deux liquides non miscibles. Le mélange s'effectue dans le micro-capillaire comme indiqué sur la figure 2. 28. La présence de l'huile est nécessaire pour la formation de gouttes de solution aqueuse et d'obtenir un écoulement périodique des gouttes, ce qui permet d'éviter le dépôt du produit sur les parois dans la zone de réaction.

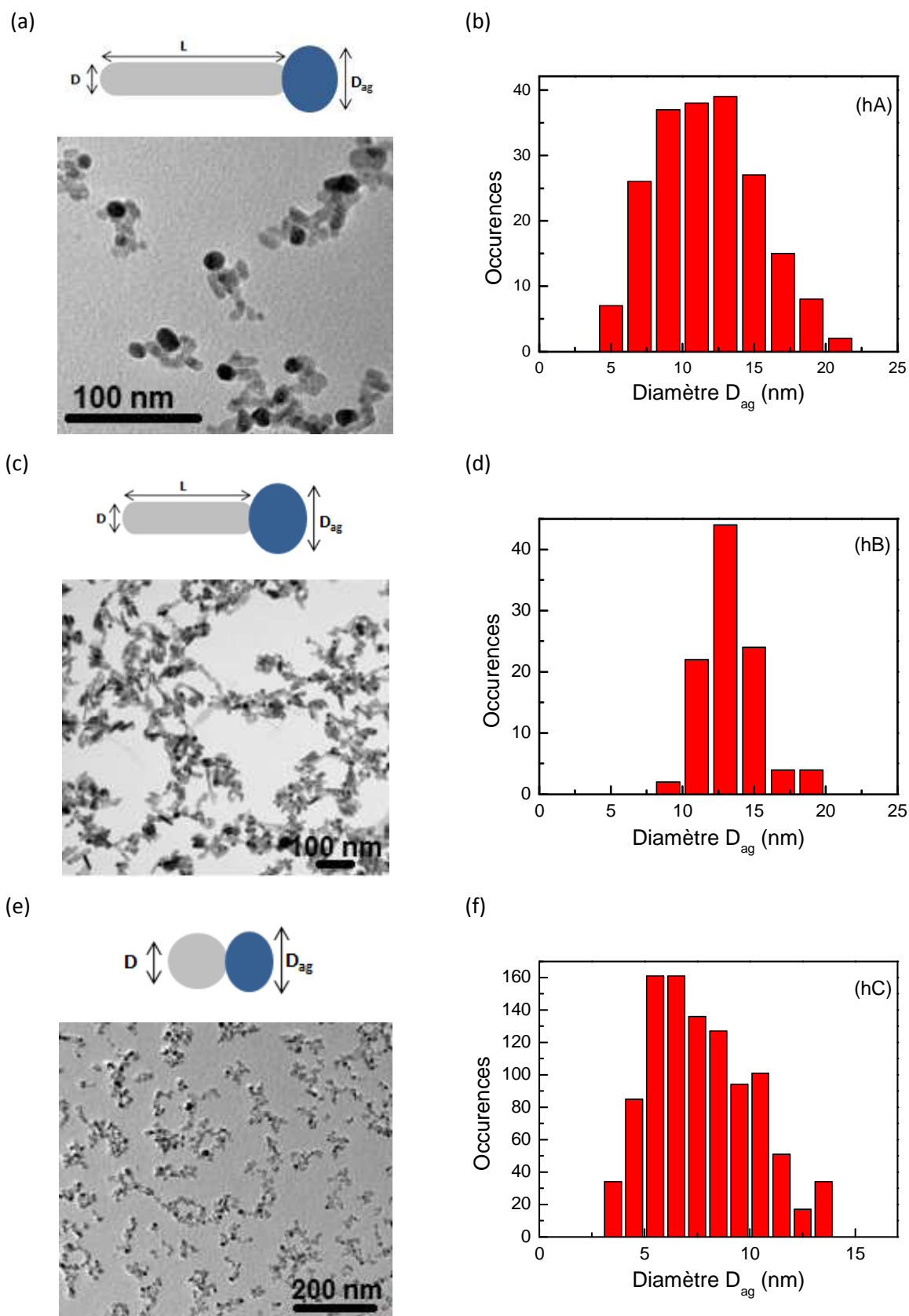


Figure 2. 29 : Image TEM des trois échantillons de particules hybrides (hA), (hB) et (hC) synthétisées à partir de grands bâtonnets de ZnO (A) (a), de petits bâtonnets (B) (c), et de nano-sphères (C) (e), accompagné respectivement de leur statistique sur le diamètre des particules d'argent (b),(d),(f).

La photo-déposition s'effectue pour une puissance laser allant de 0.25 mW à 7.5 mW avec un waist de $w = 400 \mu m$ au niveau du micro-capillaire. Le débit d'écoulement dans les micro-capillaires est de $12.5 \mu L$ par minute avec un rapport de volume entre l'eau et l'huile de 80/20. Le produit est ensuite récupéré goutte à goutte dans un flacon de verre, puis lavé par centrifugation et dispersé dans une solution aqueuse contenant du *dioctyl-sulfosuccinate* de sodium (AOT), afin de stabiliser les particules hybrides ZnO-Ag dans le solvant polaire (eau). La concentration du surfactant doit être au moins deux fois supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) afin de former une bicouche stable dans les solvants polaires.

Sur la figure 2. 29 sont présentées les images TEM des échantillons de particules hybrides issues des trois morphologies différentes de ZnO. De ces images TEM, nous avons pu déterminer la taille des particules d'argent ayant crû sur les particules de ZnO. Nous obtenons ainsi pour les particules hybrides (hA), (hB) et (hC) issues respectivement des grands (A), petits (B) bâtonnets et de nano-sphères (C) de ZnO, une taille moyenne de la particule d'argent de $12 \pm 3 \text{ nm}$, de $13.3 \pm 2 \text{ nm}$ et de $7.7 \pm 2.4 \text{ nm}$. Concernant le rendement de synthèse des particules hybrides, il est d'environ de 40 % pour les trois échantillons, c'est-à-dire qu'il y a 60% de ZnO restant seul dans la solution.

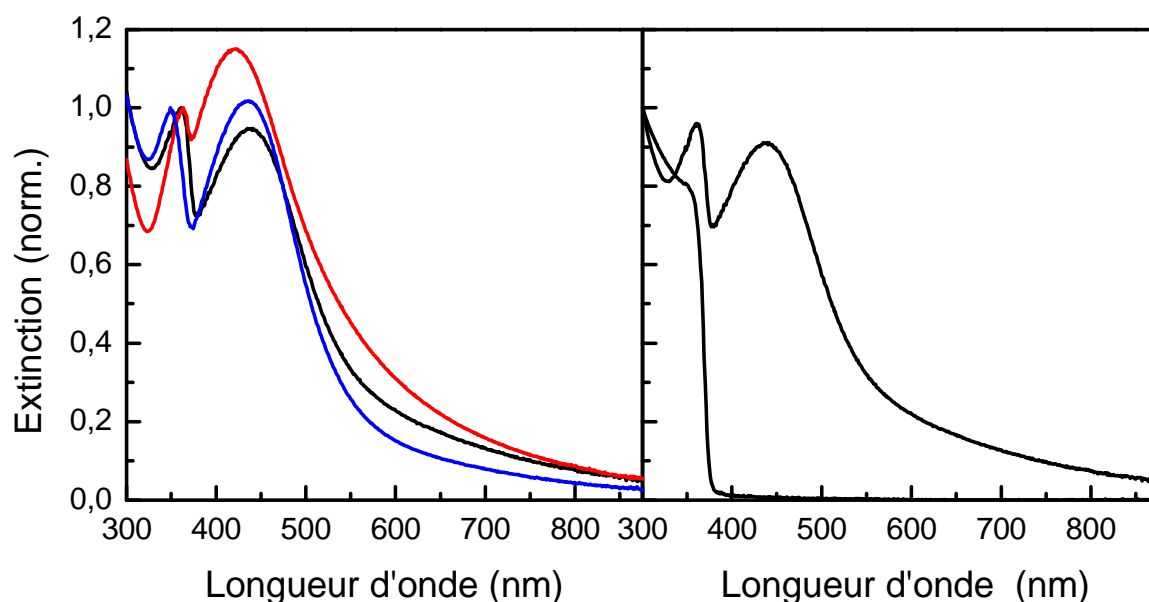


Figure 2. 30 : A gauche : spectre d'extinction de trois échantillons de particules hybrides correspondant aux échantillons (hA), (hB) et (hC) (courbe noire, rouge et bleue respectivement). A droite : spectre d'extinction d'un échantillon de ZnO (A) et d'un échantillon hybride (hA).

Sur la figure 2. 30 sont représentés les spectres d'extinction des échantillons hybrides normalisés par rapport au pic d'absorption situé au alentour de 350 nm . La courbe bleue correspond à l'échantillon (A) avec une résonance plasmon de surface situé à $\lambda_{Ag}^{hA} = 438 \text{ nm}$ pour l'argent, les courbes noire et rouge correspondent respectivement au échantillons (hB) et (hC) avec des résonances de $\lambda_{Ag}^{hB} = 420 \text{ nm}$ et $\lambda_{Ag}^{hC} = 435 \text{ nm}$. Nous remarquons d'une part, une absorbance plus élevée de la résonance plasmon de surface des particules d'argent pour l'échantillon formé à partir des petits bâtonnets par rapport aux autres résonances traduisant une proportion de particules hybrides un peu plus importantes dans cette échantillon et une extinction moindre de la particule de ZnO. Concernant la fluorescence stationnaire de ces échantillons hybrides, nous n'avons pas détecté d'émission de fluorescence notable, le signal Raman devenant prépondérant. Ceci peut être attribué

d'une part, au « quenching » de fluorescence dû à l'argent [26, 27] et d'autre part, à une réabsorption par les particules d'argent des photons émis par les bâtonnets de ZnO seul contenu dans la solution.

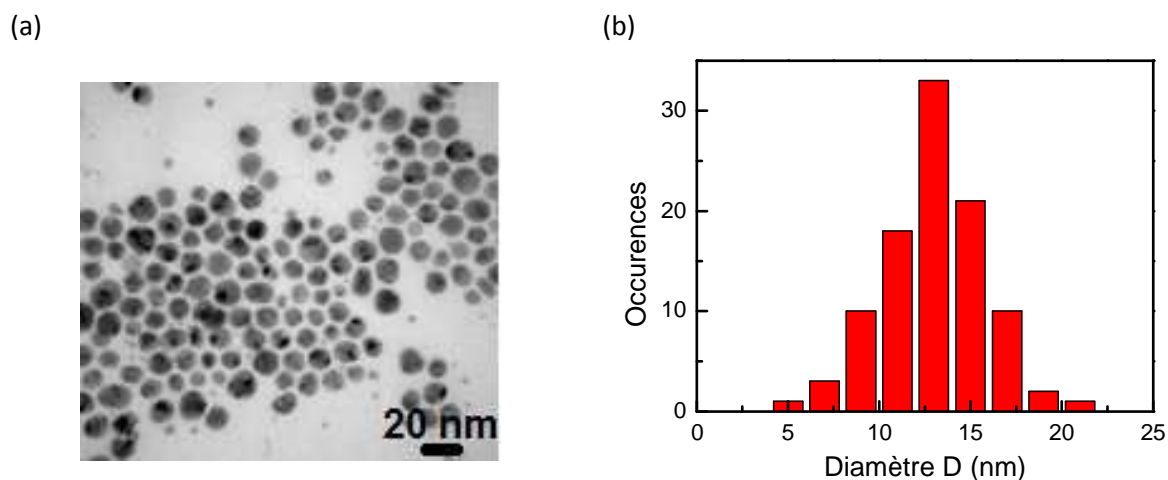


Figure 2. 31 : (a) Image TEM d'un échantillon de particules d'argent obtenue en dissolvant le ZnO présent dans un échantillon hybride (A). (b) Statistique des diamètres des particules d'argent de $D = 13 \pm 2.3 \text{ nm}$.

Nous avons également réalisé un échantillon de particules d'argent seule à partir de particules hybrides (hA), en dissolvant les particules de ZnO. Pour cela, les particules hybrides ont été lavées par centrifugation puis redispersées dans de l'eau sans AOT. Une solution d'acide oléique (OA) et oleylamine (OAm) diluée dans du chloroforme (CF) est ensuite injectée dans la phase aqueuse contenant les particules hybrides. La phase aqueuse et le chloroforme étant deux liquides non-miscibles, nous observons la présence de deux phases distinctes qui sont ensuite agitées. Ceci va provoquer un transfert des particules hybrides de la phase aqueuse vers la phase chloroformique. En effet, la phase aqueuse contenant initialement les particules devient incolore tandis que celle contenant le chloroforme devient jaune.

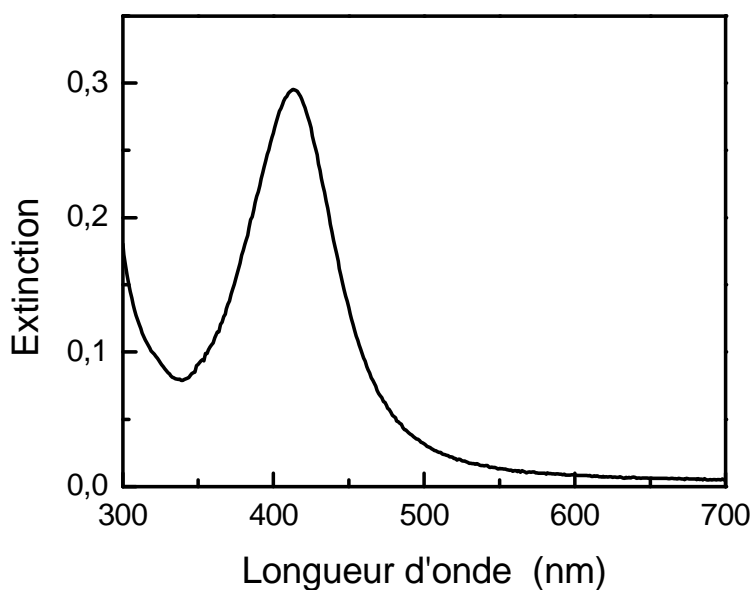


Figure 2. 32 : Spectre d'extinction d'un échantillon de particules d'argent obtenues par dissolution du ZnO dans les hybrides ZnOAg (échantillon hA).

Nous observons d'après l'image TEM et le spectre d'absorption présentés respectivement sur la figure 2. 31 et 2. 32, la disparition totale des particules de ZnO. Nous obtenons ainsi des particules d'argent de diamètre $D = 13 \pm 2.3 \text{ nm}$, similaires à celles présentes dans les nano-systèmes hybrides ZnO-Ag. Nous remarquons toutefois, que la position de la RPS de cet échantillon est différente par rapport à l'échantillon de particule hybride (hA). En effet, nous obtenons une résonance à 413 nm , alors que dans l'échantillon hybride (hA), elle est située à $\lambda_{Ag}^{hA} = 438 \text{ nm}$. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la position de la résonance plasmon de surface est dépendante de son environnement, or une portion de la particule d'argent de l'échantillon hybride est en contact direct avec le ZnO, modifiant ainsi la constante diélectrique effective de l'environnement ϵ_m ($n_{ZnO} = 2.0$). De plus, ces particules d'argent seules sont dans une solution de chloroforme ($n_{CF} = 1.44$), alors que les particules hybrides sont dans l'eau ($n_{H_2O} = 1.33$). (Voir chapitre I à la section III.2).

Références

1. N. Del Fatti, F. Vallée, C. Flytzanis, Y. Hamanaka and A. Nakamura, "*Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles*", *Chemical Physics* **251** (1–3), 215-226 (2000).
2. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler and C. A. Mirkin, "*Colloidal gold and silver triangular nanoprisms*", *Small* **5** (6), 646-664 (2009).
3. I. Pastoriza-Santos, R. A. Alvarez-Puebla and L. M. Liz-Marzán, "*Synthetic Routes and Plasmonic Properties of Noble Metal Nanoplates*", *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010** (27), 4288-4297 (2010).
4. A. Le Beulze, E. Duguet, S. Mornet, J. Majimel, M. Tréguer-Delapierre, S. Ravaine, I. Florea and O. Ersen, "*New Insights into the Side-Face Structure, Growth Aspects, and Reactivity of Ag Nanoprisms*", *Langmuir* **30** (5), 1424-1434 (2014).
5. R. W. Berriman and R. H. Herz, "*Twinning and the Tabular Growth of Silver Bromide Crystals*", *Nature* **180** (4580), 293-294 (1957).
6. R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz and J. G. Zheng, "*Photoinduced Conversion of Silver Nanospheres to Nanoprisms*", *Science* **294** (5548), 1901-1903 (2001).
7. L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley and Y. Xia, "*Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Single Silver Nanocubes*", *Nano Letters* **5** (10), 2034-2038 (2005).
8. Y. Sun, B. Mayers and Y. Xia, "*Transformation of Silver Nanospheres into Nanobelts and Triangular Nanoplates through a Thermal Process*", *Nano Letters* **3** (5), 675-679 (2003).
9. Liu and P. Guyot-Sionnest, "*Mechanism of Silver(I)-Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids*", *The Journal of Physical Chemistry B* **109** (47), 22192-22200 (2005).
10. J. Burgin, I. Florea, J. Majimel, A. Dobri, O. Ersen and M. Treguer-Delapierre, "*3D morphology of Au and Au@Ag nanobipyramids*", *Nanoscale* **4** (4), 1299-1303 (2012).
11. M. Liu and P. Guyot-Sionnest, "*Preparation and optical properties of silver chalcogenide coated gold nanorods*", *Journal of Materials Chemistry* **16** (40), 3942-3945 (2006).
12. Z. Guo, Y. Wan, M. Wang, L. Xu, X. Lu, G. Yang, K. Fang and N. Gu, "*High-purity gold nanobipyramids can be obtained by an electrolyte-assisted and functionalization-free separation route*", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **414** (0), 492-497 (2012).
13. Liu and P. Guyot-Sionnest, "*Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods*", *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (19), 5882-5888 (2004).
14. D. Steinigeweg and S. Schlucker, "*Monodispersity and size control in the synthesis of 20-100 nm quasi-spherical silver nanoparticles by citrate and ascorbic acid reduction in glycerol-water mixtures*", *Chemical Communications* **48** (69), 8682-8684 (2012).

15. C. Fernández-López, C. Mateo-Mateo, R. A. Álvarez-Puebla, J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, "*Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles*", *Langmuir* **25** (24), 13894-13899 (2009).
16. N. G. Bastús, J. Comenge and V. c. Puentes, "*Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening*", *Langmuir* **27** (17), 11098-11105 (2011).
17. B. Sun and H. Sirringhaus, "*Solution-Processed Zinc Oxide Field-Effect Transistors Based on Self-Assembly of Colloidal Nanorods*", *Nano Letters* **5** (12), 2408-2413 (2005).
18. C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller, "*Self-Assembly of ZnO: From Nanodots to Nanorods*", *Angewandte Chemie International Edition* **41** (7), 1188-1191 (2002).
19. Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien and G. F. Neumark, "*Quantum confinement in ZnO nanorods*", *Applied Physics Letters* **85** (17), 3833-3835 (2004).
20. M. A. El-Sayed, "*Small Is Different: Shape-, Size-, and Composition-Dependent Properties of Some Colloidal Semiconductor Nanocrystals*", *Accounts of Chemical Research* **37** (5), 326-333 (2004).
21. A. M. Smith and S. Nie, "*Semiconductor Nanocrystals: Structure, Properties, and Band Gap Engineering*", *Accounts of Chemical Research* **43** (2), 190-200 (2009).
22. C. B. Murray, D. J. Norris and M. G. Bawendi, "*Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*", *Journal of the American Chemical Society* **115** (19), 8706-8715 (1993).
23. H. Talaat, T. Abdallah, M. B. Mohamed, S. Negm and M. A. El-Sayed, "*The sensitivity of the energy band gap to changes in the dimensions of the CdSe quantum rods at room temperature: STM and theoretical studies*", *Chemical Physics Letters* **473** (4–6), 288-292 (2009).
24. K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu and W.-F. Hsieh, "*Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots*", *Applied Physics Letters* **88** (26), 263117-263117-263113 (2006).
25. S. Vempati, J. Mitra and P. Dawson, "*One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore*", *Nanoscale Research Letters* **7** (1), 470 (2012).
26. M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal and R. S. Zeferino, "*Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis*", *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** (9), 4807-4816 (2012).
27. X. Hou, L. Wang, G. He and J. Hao, "*Synthesis, optical and electrochemical properties of ZnO nanorod hybrids loaded with high-density gold nanoparticles*", *CrystEngComm* **14** (16), 5158-5162 (2012).

Chapitre 3 : Dynamique électronique des échanges d'énergie électron-phonon dans des nano-triangles bidimensionnels

Les interactions entre les électrons d'un métal et le réseau cristallin jouent un rôle primordial dans ses propriétés physiques (conduction électrique ou thermique, réponse optique). Pour étudier la dynamique de ces interactions lors de la mise hors équilibre de ces électrons dans les milieux massifs et pour des nanoparticules métalliques, la spectroscopie pompe-sonde femtoseconde résolue en temps est principalement utilisée. En effet, l'excitation des électrons de conduction d'un métal par une impulsion laser femtoseconde et le suivi temporel par une impulsion de sonde des propriétés optiques permettent de suivre leur thermalisation interne et leur échange d'énergie avec le réseau cristallin via les modifications de la constante diélectrique du métal. Il est ainsi possible d'obtenir des informations sur les paramètres régissant les interactions entre électrons et entre électrons et phonons.

Diverses études sur les interactions électron-phonon ont été réalisées dans les matériaux massifs [1, 2] et dans des nanoparticules métalliques en fonction de leur taille, leur morphologie, ou de leur environnement en régime de forte [3, 4] ou de faible perturbation [5-10]. Il a été mis en évidence, en régime de forte perturbation, une dépendance du temps de thermalisation électron-phonon vis-à-vis de l'environnement de la nanoparticule, indépendamment de sa taille, alors qu'une accélération des interactions électron-phonon avec la diminution de la taille des nanoparticules métalliques a été montrée en régime de faible perturbation et ce, indépendamment de leurs environnements et de leurs techniques de synthèses [5-10]. Ce dernier comportement est dû à des effets de surface [5]. Malgré tout, l'interprétation de l'impact du confinement sur le couplage électron-phonon représente toujours un challenge théorique et ces résultats demandent à être étendus à d'autres structures (nano-systèmes 2D) pour analyser l'origine physique des effets observés.

Dans ce contexte, nous avons étendu ces études à des nano-triangles d'argent 2D, afin d'avancer dans la compréhension de la dynamique du transfert d'énergie électron-phonon dans les métaux à l'échelle nanométrique.

I. Etude optique femtoseconde de la dynamique électron-phonon

Dans ce paragraphe, nous présenterons certains aspects théoriques permettant d'accéder, avec un dispositif de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps, à la dynamique du transfert d'énergie des électrons vers le réseau de la particule via la connection entre les changements des propriétés optiques du métal et l'évolution de la distribution électronique ainsi que la dépendance de la dynamique électronique vis-à-vis de la température d'excitation initiale de la particule.

I.1 Changement de la constante diélectrique

L'évolution temporelle des propriétés optiques d'un milieu métallique est directement reliée à sa réponse électronique qui modifie sa constante diélectrique. Dans nos expériences pompe-sonde résolues en temps, les variations de transmission du signal de sonde détecté, sont reliées aux changements de la constante diélectrique du milieu étudié. Celle-ci se compose d'une partie due aux

transitions interbandes et d'une partie intrabande décrite par le modèle de Drude (voir chapitre 1, section II). Elle s'écrit :

$$\begin{cases} \varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1^{ib}(\omega) - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \gamma^2)} \\ \varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_2^{ib}(\omega) + \frac{\gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \end{cases} \quad (3.1)$$

Lorsque le gaz d'électrons est excité par l'impulsion laser de pompe, ces deux contributions vont être modifiées. Pour les termes qui concernent les transitions interbandes, la distribution électronique au voisinage du niveau de Fermi est modifiée et va entraîner une modification de l'absorption due au principe d'exclusion de Pauli. Cette excitation du gaz d'électrons va alors peupler des états au-dessus du niveau de Fermi et laisser libre des états en dessous du niveau de Fermi. Ceci va avoir pour conséquence de privilégier les transitions électroniques interbandes vers ces états laissés vacants et entraîner un abaissement du seuil interbande : l'absorption et donc ε^{ib} se retrouvent alors modifiées. Lorsque l'énergie de l'impulsion sonde est proche du seuil des transitions interbandes, la sonde va ainsi être très sensible à la distribution électronique au voisinage du niveau de Fermi, et donc à la thermalisation du gaz d'électrons. Cette thermalisation correspond au temps de montée du signal que nous observons dans nos expériences pompe-sonde résolues en temps. Elle a lieu sur des durées de plusieurs centaines de femtosecondes, masquant ou influençant la décroissance du signal optique traduisant les échanges d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau jusqu'à des temps d'environ 1 ps [11, 12]. Pour éviter le recouvrement de ces deux signaux et avoir accès sélectivement aux échanges d'énergie électron-phonon, il est nécessaire de se placer hors résonance avec le seuil de transitions interbandes.

Pour une énergie de sonde hors résonance avec le seuil de transitions interbandes, le changement du terme interbande peut être modélisé par un modèle parabolique où les bandes de valence d sont considérées comme étant non dispersées. La densité d'état de la bande de conduction parabolique étant en \sqrt{E} , le changement de la partie imaginaire s'écrit alors (équation 1.39) :

$$\Delta\varepsilon_2^{ib}(\omega_s) \propto -\frac{\sqrt{\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}}}{\omega_s^2} \Delta f(\hbar\omega_s + E_F - \hbar\Omega_{ib}) \quad (3.2)$$

Pour une fréquence de sonde éloignée du seuil des transitions interbandes, nous pouvons alors négliger la partie imaginaire de $\varepsilon^{ib}(\omega_s) \approx 0$. Cette contribution sera nulle si la condition vérifiant $\omega_p + \omega_s < \Omega_{ib}$ est réalisée. Elle implique que le nombre d'électrons dans la bande de conduction reste inchangé à tout instant. Concernant la partie réelle de $\Delta\varepsilon^{ib}$, elle est modifiée car dépendante des changements de $\Delta\varepsilon_2^{ib}$ sur l'ensemble du spectre. Nous pouvons alors calculer $\Delta\varepsilon_1^{ib}$ en utilisant la relation de Kramers-Krönig, qui donne :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto -\int \frac{\sqrt{E'}[f(E') - f_0(E')]}{(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})[(E' - E_F + \hbar\Omega_{ib})^2 - (\hbar\omega_s)^2]} dE' \quad (3.3)$$

où la sommation sur les fréquences a été remplacée par une sommation sur les énergies finales E' . En dehors des tous premiers instants où la distribution électronique est fortement athermale, et en supposant que les variations de la distribution électronique une fois thermalisée soient localisées

autour de l'énergie de Fermi et que le nombre d'électrons reste constant dans la bande de conduction, nous obtenons finalement :

$$\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \int E' \sqrt{E'} [f(E') - f_0(E')] dE' \propto \Delta u_e \quad (3.4)$$

Le changement de ε_1^{ib} hors résonance est alors proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e du gaz électronique. Il est indépendant de la forme précise de la distribution électronique. L'évolution temporelle de $\Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s)$ va donc refléter les pertes d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau et donc permettre de remonter à la dynamique de l'interaction électron-phonon.

La partie intrabande de la constante diélectrique est également modifiée pour une sonde située hors résonance. En utilisant le modèle de Drude, ce changement est relié à la modification du taux de collision électronique : $\Delta\varepsilon^{intra}(\omega) = \frac{\omega_p}{\omega_s} \Delta\gamma$. C'est cette modification qui domine $\Delta\varepsilon_2$, la partie interbande étant nulle. Quant au changement de la partie réelle intrabande de la constante diélectrique, elle est négligeable par rapport au changement de la partie interbande $\Delta\varepsilon_1^{ib}$. Ceci peut être démontré expérimentalement par des mesures de $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$. En utilisant l'équation 3.1, nous obtenons :

$$\Delta\varepsilon_1^{intra}(\omega_s) \approx \frac{2\gamma}{\omega} \Delta\varepsilon_2^{intra}(\omega_s) \ll \Delta\varepsilon_2^{intra}(\omega_s) \quad (3.5)$$

De plus, il a été montré expérimentalement que $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ et $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$ sont du même ordre de grandeur, ceci nous permet d'en déduire les relations suivantes :

$$\begin{cases} \Delta\varepsilon_1(\omega_s) \approx \Delta\varepsilon_1^{ib}(\omega_s) \propto \Delta u_e \\ \Delta\varepsilon_2(\omega_s) \approx \Delta\varepsilon_2^{intra}(\omega_s) \propto \Delta\gamma \end{cases} \quad (3.6)$$

Les variations des parties réelles et imaginaires pour une longueur de sonde hors résonance sont donc dues à deux mécanismes différents. La partie réelle $\Delta\varepsilon_1(\omega_s)$ est reliée à l'excès d'énergie du gaz d'électrons alors que la partie imaginaire $\Delta\varepsilon_2(\omega_s)$ est reliée à la modification du taux de collision électronique décrit dans le cadre du modèle de Drude. En effet, l'injection d'énergie dans le gaz d'électrons va augmenter la température électronique T_e et va induire une augmentation du taux de collisions électron-électron. Une relation de proportionnalité entre $\Delta\gamma$ et ΔT_e peut alors être établie en première approximation pour de faibles élévations de température ΔT_e , ΔT_e étant proportionnel à Δu_e dans ce régime. Le changement de transmission mesuré $\Delta T/T$ du faisceau de sonde (équation 2.5) est alors directement proportionnel à l'excès d'énergie Δu_e , ce qui permet ainsi d'étudier la cinétique des échanges d'énergie entre le gaz d'électrons et le réseau. Dans les systèmes confinés, il est particulièrement intéressant de tirer profit de la présence d'une résonance dans le spectre d'absorption. Cette configuration de sonde hors résonance avec les transitions interbandes, tout en sondant au voisinage de la RPS, peut être utilisée dans les nano-systèmes d'argent. C'est le cas dans notre étude sur les nano-triangles d'argent où la RPS se situe aux alentours de 800 nm, et se trouve donc loin du seuil des transitions interbandes de l'argent.

1.2 Température équivalente d'excitation

La distribution électronique, dans les premiers instants après absorption d'une impulsion de pompe,

est fortement athermale, c'est-à-dire qu'elle ne peut être décrite par une distribution de Fermi-Dirac. Les interactions entre électrons redistribuent l'énergie conduisant à une thermalisation interne du gaz d'électrons en un temps de l'ordre de quelques centaines de femtosecondes, ce qui permet l'établissement d'une température électronique supérieure à la température initiale T_0 . Toutefois, afin de quantifier l'excitation initiale du gaz d'électrons induite, on définit une température d'excitation T_{exc} qui correspond à la température du gaz d'électrons thermalisé et une densité volumique d'énergie absorbée u_{abs} qui correspond à l'énergie $\Delta u_e(t=0)$ totale injectée par l'impulsion de pompe :

$$u_{abs} = \frac{1}{2} C_0 (T_{exc}^2 - T_0^2) \quad (3.7)$$

où T_0 est la température électronique avant absorption de l'impulsion de pompe, C_0 est le coefficient de proportionnalité entre la capacité calorifique par unité de volume du gaz d'électrons et la température électronique donnée par $C_e(T_e) = C_0 T_e$. Pour l'argent, nous avons $C_0 = 65 \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$, ce qui permet d'en déduire que : $C_e \approx 1.9.10^{-4} \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$. La faible valeur de la capacité électronique fait qu'il est facile d'induire une forte élévation de température électronique dans les milieux métalliques. Dans nos expériences, $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_0$ sera typiquement de l'ordre de 100 K.

Il vient ensuite le transfert d'énergie du gaz d'électrons thermalisé vers le réseau de la nanoparticule par des collisions entre les électrons et les phonons entraînant une élévation de la température du réseau T_L . La capacité calorifique du réseau étant $C_L \approx 2.4.10^{-2} \text{ J.m}^{-3}.\text{K}^{-2}$ (loi de Dulong-Petit), environ 125 fois plus grande que celle du gaz d'électrons, l'élévation de température finale $\Delta T_e(\infty) = \Delta T_L(\infty)$ de la nanoparticule est par conséquent négligeable. Approximativement, elle est de 1 K pour une température électronique d'excitation de $\Delta T_{exc} = 100 \text{ K}$.

1.3 Le modèle à deux températures

Après excitation des électrons par une impulsion laser et leur thermalisation interne par collisions électron-électron, les échanges d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau peuvent être décrits de manière simple par un modèle à deux températures. Ce modèle décrit l'évolution conjointe de la température électronique T_e après son augmentation avec la température du réseau cristallin T_L . Nous supposons ici que le réseau et le gaz d'électrons sont en équilibre thermique, respectivement aux températures T_L et T_e ($T_e > T_L$) et nous négligeons les pertes d'énergie causées par la diffusion thermique de la particule vers la matrice (échelles de temps beaucoup plus longues, de l'ordre de la dizaine de picosecondes), afin de garder l'énergie constante tout au long de la relaxation électronique. L'évolution temporelle des températures T_e et T_L , donnée par un système de deux équations couplées, s'écrit :

$$\begin{cases} C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) + p(t) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = +H(T_e, T_L) \end{cases} \quad (3.8)$$

où H représente les échanges d'énergie entre les électrons et le réseau, et $p(t)$ représente l'excitation sélective des électrons par l'impulsion de pompe permettant de porter le gaz d'électrons à une température $T_{exc} > T_L(t=0)$ tout en laissant le réseau non perturbé. En supposant que la

durée d'impulsion soit très courte devant le temps caractéristique des échanges d'énergie (~ 1 ps), nous pouvons alors remplacer $p(t)$ par la condition initiale $T_e(t = 0) = T_{exc}$. Nous en déduisons l'évolution temporelle de l'excès d'énergie du gaz électronique Δu_e (pour des températures T_e et T_L grandes devant la température de Debye θ_D) :

$$\frac{d\Delta u_e}{dt} = C_e \frac{dT_e}{dt} = -H(T_e, T_L) = -G(T_e - T_L) \quad (3.9)$$

où G est la constante de couplage électron-phonon [1, 13, 14]. Il est possible de calculer G dans le cas d'un milieu métallique massif en fonction des composantes de Fourier de l'interaction électron-phonon $M(\vec{q})$ en supposant une bande de conduction parabolique et en adoptant le modèle de Debye pour les phonons, nous avons [13] :

$$G = \frac{m_{eff}^2 V k_B}{2\pi^3 \hbar^4} v_s \int_0^{q_D} q^2 |M(q)|^2 dq \quad (3.10)$$

où m_{eff} est la masse effective des électrons, V le volume du système, v_s la vitesse du son introduite dans le modèle de Debye et q_D le vecteur d'onde de Debye. $M(\vec{q})$ est donnée par la relation :

$$|M(q)|^2 = \frac{\hbar^2 \Xi^2 q^2}{2\rho V \hbar \omega_q} \quad (3.11)$$

où Ξ représente le potentiel de déformation acoustique décrivant les interactions entre les électrons et les phonons. L'ordre de grandeur du potentiel de déformation peut-être obtenu en estimant l'énergie du gaz d'électrons libres et sa variation de volume. On obtient $\Xi \approx 0.8(2/3 E_F)$. Dans le cas de l'argent, nous trouvons une valeur de $G = 2,22 \cdot 10^{16} W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$ [13]. Le système d'équations 3.8 devient alors :

$$\begin{cases} C_e \frac{dT_e}{dt} = C_0 T_e \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) \\ C_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) \end{cases} \quad (3.12)$$

La résolution de ce système permet de calculer l'évolution de la température électronique T_e , du réseau T_L et de l'excès d'énergie Δu_e .

La figure 3. 1 représente l'évolution temporelle de T_e , T_L et Δu_e calculée dans le cas de l'argent massif à partir du système d'équation 3.12 pour une élévation de température de $\Delta T_{exc} = T_{exc} - T_L(t = 0) = 800$ K. Nous remarquons que l'évolution de l'excès d'énergie Δu_e n'est pas mono-exponentiel et présente deux domaines dans lesquels la dynamique du transfert d'énergie électron-réseau est différente. Ce comportement est dû à la non-linéarité de l'équation 3.12 en T_e et traduit le fait que la capacité thermique C_e et donc la vitesse de refroidissement du gaz d'électrons, est dépendante de la température électronique T_e . Nous observons ainsi aux temps courts, un temps de relaxation de $\tau = 2.1$ ps, puis, au fur et à mesure que le gaz d'électrons perd en énergie, nous observons un comportement mono-exponentiel aux temps longs avec un temps de $\tau = 900$ fs. L'établissement de ce comportement mono-exponentiel du temps de relaxation traduit le fait que ce temps décroissance ne dépend plus de la température interne du gaz d'électron T_e . Nous obtenons ainsi un temps caractéristique reflétant la dynamique de relaxation électron-phonon intrinsèque au

système. Pour limiter l'influence de la température électronique T_e sur le refroidissement du gaz d'électrons vers le réseau, il est nécessaire de se placer en régime de faible perturbation, c'est-à-dire pour une faible élévation électronique ΔT_{exc} .

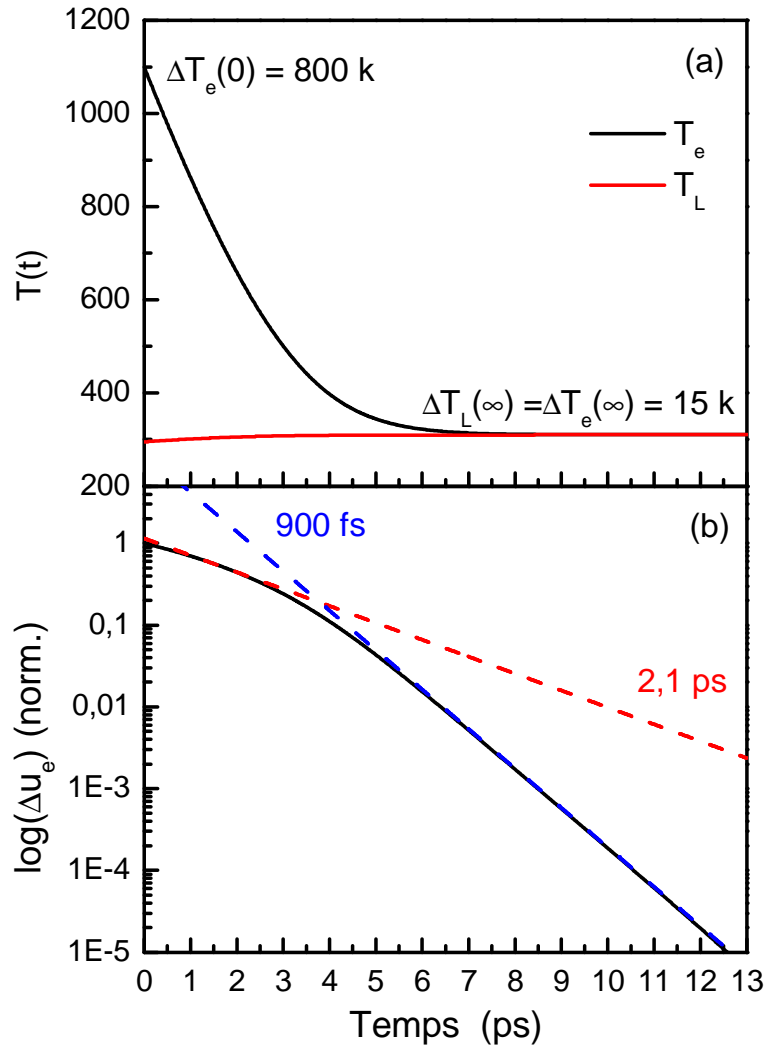


Figure 3. 1: (a) Evolution temporelle des températures T_e (courbe noire) et T_L (courbe rouge) et de l'excès d'énergie Δu_e prédites par le modèle à deux températures pour une élévation de température initiale $\Delta T_{exc} = 800$ K avec $G = 2,22 \cdot 10^{16} \text{ W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Les tirets bleus et rouges représentent les ajustements des décroissances aux temps courts et longs avec des exponentielles de constantes de temps $\tau_{e-ph} = 900$ fs et 2.1 ps respectivement.

1.4 Transition entre régime de forte perturbation et faible perturbation

La figure 3. 2 représente l'évolution temporelle de l'excès d'énergie Δu_e normalisé, calculée dans l'argent massif pour différentes conditions initiales ΔT_{exc} . Nous observons deux régimes où l'évolution des échanges d'énergie électron-réseau diffère. Pour les fortes élévations de température ($T_{exc} > 200$ K) donc dans le régime de forte perturbation, la vitesse de refroidissement des électrons varie en fonction du temps et tend vers 900 fs aux temps longs. Cette dépendance est due à la variation de la capacité calorifique électronique C_e avec T_e (caractère non linéaire de l'équation 3.12). Ainsi pour de fortes élévations de température électronique T_{exc} , la capacité calorifique C_e

augmente, provoquant le ralentissement du refroidissement du gaz d'électrons. En réduisant la valeur initiale de ΔT_{exc} , on observe un régime dans lequel la décroissance de Δu_e (et de ΔT_e) est mono-exponentielle, caractérisée par un temps de transfert de l'énergie des électrons vers le réseau τ_{e-ph} constant : c'est le régime de faible perturbation. On peut alors considérer que la température du réseau reste quasiment constante $T_L(t) \approx T_0$ du fait de la grande valeur de la capacité calorifique du réseau. Dans ce régime, la capacité thermique du gaz d'électrons peut être supposée indépendante de la température, $C_e(T_0) \approx C_e(T_e) = C_0 T_0$. Le système d'équation 3.12 est alors linéaire, l'excès d'énergie du gaz d'électrons $\Delta u_e(t)$ a un comportement mono-exponentiel :

$$\Delta u_e(t) \approx C_e(T_0) \Delta T_e(t) = C_e(T_0)(T_{exc} - T_L) e^{-t/\tau_{e-ph}} \quad (3.13)$$

avec un temps caractéristique de relaxation :

$$\tau_{e-ph} = \frac{C_e(T_0)C_L}{G(C_e(T_0) + C_L)} \approx \frac{C_e(T_0)}{G} = \frac{C_0 T_0}{G} \quad (3.14)$$

La mesure du temps τ_{e-ph} , nous permet de déterminer la constante de couplage électron-phonon G . Les mesures réalisées en régime de faible perturbation sont plus pertinentes que celle effectuées dans le régime de forte perturbation car elles assurent que le temps mesuré est bien τ_{e-ph} . En effet, des mesures en régime de forte perturbation avec un niveau de bruit trop important induisent généralement une surestimation de τ_{e-ph} . Pour travailler dans un tel régime, il est indispensable de connaître l'amplitude de l'excitation engendrée par l'absorption d'une impulsion de pompe.

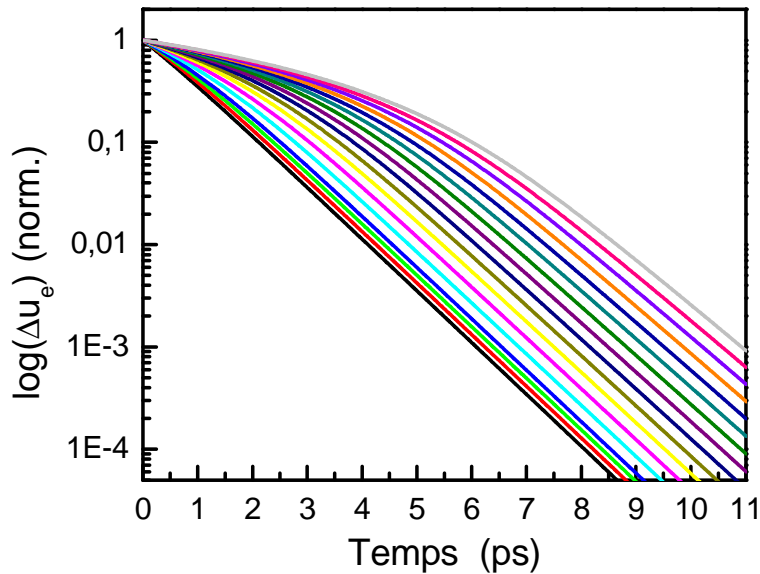


Figure 3. 2 : Evolution temporelle de l'excès d'énergie Δu_e normalisée, obtenue en résolvant le système d'équations 3.12 pour différentes températures d'excitation ΔT_{exc} variant de 50 K (courbe noire) à 1500 K (courbe grise), avec $G = 2,22 \cdot 10^{16} W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$.

Dans le cas d'un film métallique, l'amplitude de l'excitation est relié à la densité volumique d'énergie absorbée u_{abs} et est donnée par :

$$u_{abs} = A \frac{P_p}{f_{rep}} \frac{4}{\pi \Phi_p^2 L} \quad (3.15)$$

où A est le coefficient d'absorption de l'échantillon, Φ_p le diamètre de la tache focale, L l'épaisseur du matériau et f_{rep} la cadence de répétition du laser. Le nombre de photons absorbés est donné par $u_{abs}/\hbar\omega_p$.

Dans le cas des nanoparticules métalliques où l'élévation de température peut être bien plus importante que dans un film métallique, on ne peut plus aborder le problème en termes de densité d'énergie moyenne, mais en termes d'excitation créée dans chacune des nanoparticules afin d'y établir une température équivalente du gaz d'électrons. Le nombre moyen de photons absorbés par nanoparticule est donné par :

$$\langle N_{ph} \rangle = A \frac{P_p}{f_{rep}} \frac{4}{\pi \Phi_p^2 C L} \frac{1}{\hbar \omega_p} \quad (3.16)$$

avec L la longueur de la zone excitée et C la concentration en nanoparticules dans la solution. Pour estimer l'élévation de température du gaz d'électrons, nous supposons que la capacité thermique électronique des particules est le produit de leur volume par la capacité thermique volumique du gaz d'électrons du matériau massif. Dans le cas de nanoparticules suffisamment grosses où le nombre de photons absorbés par particule est important, on peut considérer que l'énergie absorbée par chaque nanoparticule est proche de la moyenne et est donnée par :

$$u_{abs} = \frac{\langle N_{ph} \rangle \hbar \omega_p}{V_{NP}} \quad (3.17)$$

Dans le cas de petites nanoparticules où moins d'un photon est absorbé en moyenne par nanoparticule, l'estimation de l'élévation de la température du gaz d'électrons en utilisant simplement le nombre moyen de photons absorbés n'a plus de signification, seules les particules ayant absorbés un photon contribuent au signal. La densité d'énergie injectée dans une particule prend alors une valeur minimale :

$$u_{abs}^{min} = \frac{\hbar \omega_p}{V_{NP}} \quad (3.18)$$

L'élévation de température dans le cas de très petits nano-systèmes dépend fortement des conditions d'excitations. Le système peut se retrouver en régime de forte perturbation par absorption d'un seul photon, selon son volume et l'énergie du photon de l'impulsion de pompe.

L (nm)	e (nm)	λ (nm)	A	N	$\langle N_{ph} \rangle$	$\Delta T_{exc}(K)$
66	7.75	715	0.11	~850000	40	37
61	5	860	0.19	~470000	75	96
38	7.5	715	0.013	~275000	5	15
32	5	790	0.0095	~130000	35	165

Tableau 3.1 : Coefficient d'absorption A à la longueur d'onde λ pour une tache focale de diamètre $\Phi_p = 40$ nm et une longueur de zone excitée $L = 1$ nm, nombre d'électrons libres N , nombre moyen de photons absorbés par particule $\langle N_{ph} \rangle$ pour divers échantillons de nano-triangles d'argent de concentration $C \approx 2 \cdot 10^{17}$ particules.m⁻³ ainsi que l'élévation de température ΔT_{exc} correspondante calculée à partir des équations 3.7 et 3.17 pour une puissance de pompe $P_p = 1$ mW.

Dans le tableau 3.1 figure le nombre de photons absorbés ainsi que l'élévation de température correspondante calculée à partir des équations 3.7 et 3.17 pour divers échantillons de nano-triangles étudiés. Nous observons que dans nos conditions expérimentales, nous remplissons les conditions du

régime de faible perturbation car l'élévation de température pour chaque échantillon n'excède pas $\Delta T_{exc} = 100\text{ K}$. D'autre part, puisque $\langle N_{ph} \rangle \gg 1$, nous ne sommes pas dans le régime des petites tailles qui nécessite de prendre des précautions particulières.

II. Effet du confinement sur la thermalisation électron-réseau

De nombreuses études sur le couplage électron-phonon ont été réalisées dans les métaux massifs puis dans les nanoparticules métalliques en matrice ou en solution, en fonction de leur taille et de la forme [5, 15-18]. Les résultats obtenus ont montré que le couplage intrinsèque électron-réseau augmente pour des agrégats de petites tailles et ce, indépendamment de l'environnement des nanoparticules et de leur technique de synthèse. Ce comportement est dû à des effets de surface. Malgré tout, l'interprétation de l'impact du confinement sur le couplage électron-réseau représente toujours un challenge théorique et ces résultats demandent à être étendus à d'autres nanoparticules ou des systèmes 2D pour analyser et généraliser l'origine physique des effets observés.

Dans ce contexte, nous avons étudié la dynamique de l'interaction électron-réseau dans des nano-triangles d'argent de faible épaisseur (système 2D) synthétisés à l'ICMCB (voir chapitre II, section 2.1). Les triangles étudiés ont des épaisseurs comprises entre 5 nm et 8 nm et des cotés compris entre 25 nm et 85 nm .

II.1 Thermalisation électron-phonon de nano-sphères d'argent en régime de faible perturbation

Les différentes études réalisées sur les nanoparticules sphériques d'argent par des techniques pompe-sonde résolues en temps en régime de faible perturbation ont permis de mettre en évidence une dépendance en taille des échanges d'énergie entre le gaz d'électrons thermalisé et le réseau de la nanoparticule [3, 5, 10, 19, 20]. Il s'agit d'un effet intrinsèque à la nanoparticule qui concerne uniquement les processus de diffusion au sein du métal.

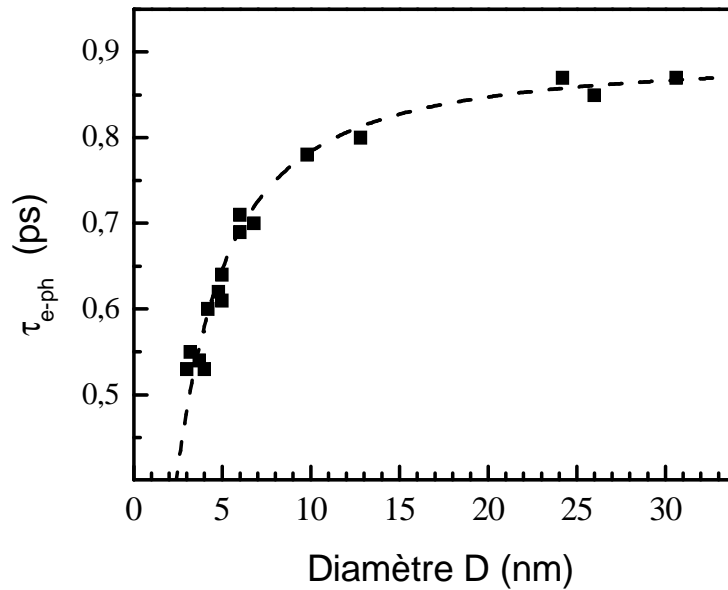


Figure 3. 3 : Temps électron-phonon intrinsèques extrait d'expériences pompe-sonde en régime de faible perturbation pour différentes tailles de nanoparticules sphériques d'argent (données issues de la référence [5]).

Les différentes mesures de temps de relaxation électron-phonon pour différents diamètres issues de l'étude de Arbouet et *al.* [5] sont présentées sur la figure 3. 3. Nous observons une forte accélération de ce temps caractéristique pour des nano-sphères de taille inférieure à 10 – 15 *nm*. Le comportement du temps de transfert d'énergie τ_{e-ph} en fonction de la taille est similaire à celui observé pour les temps de thermalisation interne des électrons. Ce dernier a été interprété en termes de réduction de l'écrantage des interactions coulombiennes due à la présence des surfaces [1, 5, 21-23]. Ce modèle a été généralisé au cas des interactions électron-réseau en introduisant le hamiltonien d'interaction électrons-ions (figure 3. 3) [5]. La figure 3. 4 représente la variation de l'inverse du temps électron-phonon (grandeur qui est proportionnelle à la constante de couplage G d'après l'équation 3.14) mesuré dans l'argent normalisé sur un temps obtenu dans un film d'argent en fonction du rapport surface sur volume. Pour des diamètres supérieurs à 3 *nm*, nous observons un comportement linéaire. Dans cette gamme de taille, la constante de couplage électron-phonon des nano-sphères est simplement celle du milieu massif modifiée d'une quantité proportionnelle au rapport surface sur volume :

$$\frac{\tau_{e-ph}^{film}}{\tau_{e-ph}} = 1 + \alpha \frac{S}{V} \quad (3.19)$$

où α est un paramètre d'ajustement.

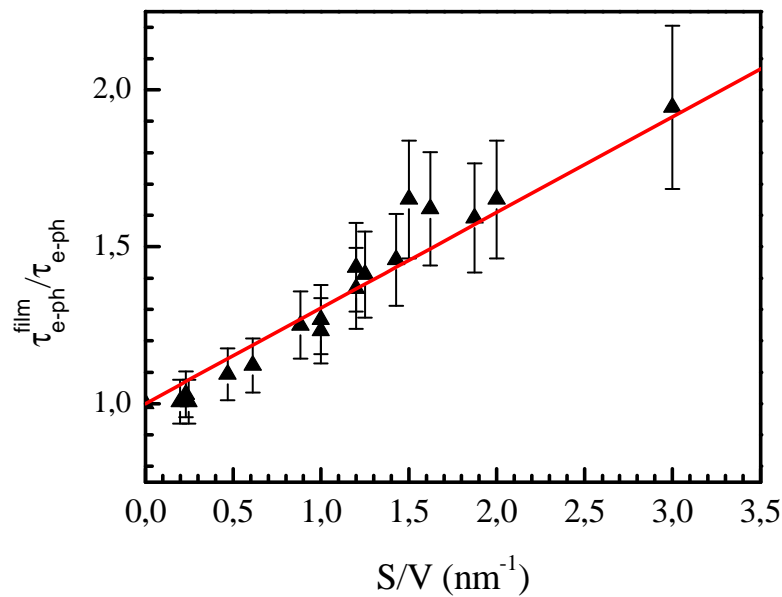


Figure 3. 4 : Variation de l'inverse du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film, mesuré pour différentes tailles de nanoparticules d'argent (données issues de la référence [5]). La droite correspond à un ajustement linéaire avec l'expression $\tau_{e-ph}^{film} / \tau_{e-ph} = 1 + \alpha(S/V)$.

II.2 Détermination du rapport surface sur volume dans des nano-triangles

Pour analyser d'éventuels effets de forme, nous avons étudié la dynamique des interactions électron-réseau dans des nano-triangles d'argent de faible épaisseur. Ces nanoparticules ont la particularité de pouvoir être considérées comme des objets bidimensionnels. Dans ce type d'étude,

le paramètre usuellement utilisé pour comparer les temps obtenus dans les nano-triangles d'argent à ceux mesurés dans les nano-sphères d'argent est le rapport surface sur volume. Pour un nano-triangle d'épaisseur e et de côté L , $(S/V)_{triangle} = 2/e + 4\sqrt{3}/L$ et pour une sphère de diamètre D , $(S/V)_{sphere} = 6/D$. Pour déterminer ce rapport dans nos échantillons de nano-triangles, il est important de connaître précisément leurs dimensions, e et L . Alors que la longueur des côtés L est aisément accessible par imagerie microscopique électronique en transmission (TEM), l'épaisseur e est quant à elle plus difficile à estimer car la quasi-totalité des nano-triangles imagés ont tendance à se déposer à plat sur le substrat et rares sont ceux qui reposent sur la tranche. Pour pouvoir déterminer l'épaisseur exacte de ces nano-triangles, nous avons utilisé notre dispositif optique résolu en temps pour étudier les modes de vibration acoustiques qui sont directement reliés à la morphologie des objets étudiés et notamment à leurs épaisseurs [10, 24-27]. Ces modes de vibrations ont déjà été observés et étudiés dans des objets de formes similaires (nano-prismes d'or) et utilisés pour caractériser précisément leurs dimensions [24-26]. Pour pouvoir les observer dans nos nano-triangles d'argent, nous nous sommes placés en régime de forte excitation afin d'améliorer le rapport signal à bruit et ainsi déterminer plus précisément la période de vibration du mode d'épaisseur qui est relié à l'épaisseur de l'objet.

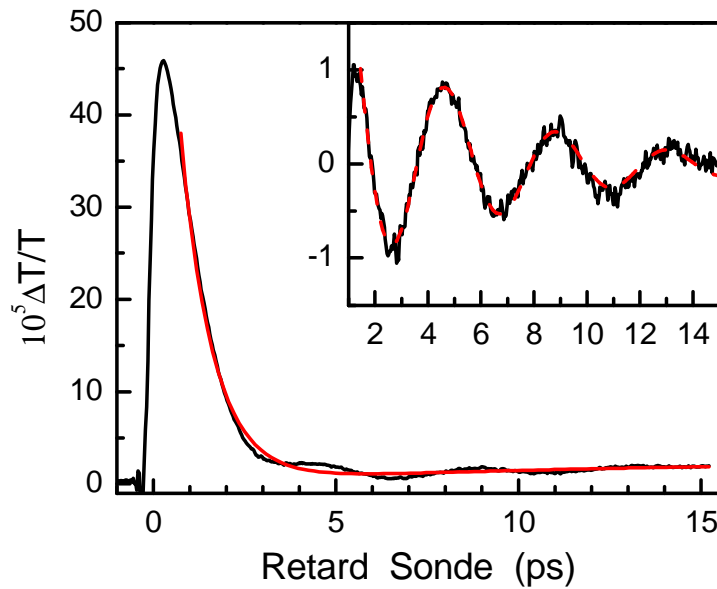


Figure 3. 5 : Changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans un échantillon de nano-triangles, en solution colloïdale pour une puissance de pompe de $P_p = 10 \text{ mW}$ et une longueur d'onde de 715 nm . Figure principale : le signal brut (courbe noire) et son ajustement (courbe rouge). Insert : oscillations obtenues après soustraction de cet ajustement sur le signal brut. La courbe en pointillés rouge est son ajustement obtenu par une fonction sinusoïdale amortie.

La figure 3. 5 représente la variation de transmission du faisceau de sonde $\Delta T/T$ mesurée sur un échantillon de nano-triangles d'argent en solution colloïdale pour une longueur d'onde de pompe et de sonde de 715 nm et une puissance de pompe de 10 mW . L'ajustement, effectué afin de modéliser la décroissance exponentielle due à la perte d'énergie des électrons vers le réseau, fait apparaître une modulation résiduelle dans le signal mesuré. Elle traduit les vibrations du nano-objet dans son plan équatorial, modulant son épaisseur [24-26]. Ce type de mesure a été réalisé dans les différents échantillons afin de déterminer précisément la période de vibration du mode de respiration d'épaisseur pour chaque échantillon. Pour déterminer l'épaisseur moyenne des nano-

triangles à partir des périodes de vibrations mesurées, nous avons utilisé un programme de calcul basé sur la résolution de l'équation de Navier par des éléments finis. Nous avons calculé les modes de vibration de nano-prismes d'argent pour plusieurs épaisseurs et longueurs de cotés. Les périodes des modes de vibration acoustiques correspondant aux cotés du nano-triangle, c'est-à-dire le mode fondamental extensionnel et ses harmoniques, sont beaucoup plus grandes ($T > 20 \text{ ps}$) que celle correspondant au mode de vibration correspondant à l'épaisseur et par conséquent, pas observées sur nos mesures (retard pompe-sonde inférieur à 20 ps). Ce mode, correspondant au déplacement selon l'axe de l'épaisseur, est semblable au mode de vibration d'épaisseur observé dans les films métalliques dont la période est donnée par la relation $T_{\text{film}} = 2e/C_L$, où C_L est la vitesse longitudinale du son. Sur la figure 3. 6(b) sont représentés les temps calculés correspondant à la vibration du mode d'épaisseur dans les nano-prismes d'argent (triangles) en fonction de $L\sqrt{3}/2$ (figure 3. 6(a)) ainsi que les temps obtenus pour des films métalliques de même épaisseur. Pour les prismes dont le coté est suffisamment grand devant leur épaisseur, nous observons un comportement asymptotique vers la valeur obtenue pour le film correspondant. Ces résultats sont en accord avec les mesures établies par Fedou et *al.* qui montrent que la période de vibration du mode d'épaisseur est peu affectée par la forme de l'objet [26]. Les calculs numériques étant réalisés en 3D pour la forme prismatique, ils s'avèrent relativement longs. Nous avons donc cherché à simplifier le problème en calculant les modes de vibration d'un cylindre (de même épaisseur que le prisme) afin de déterminer le diamètre du cylindre pour lequel les périodes coïncident. Nous avons trouvé que la correspondance s'effectuait pour un diamètre $D = L\sqrt{3}/2$ qui correspond au diamètre du cercle circonscrit (figure 3. 6(a)). Les résultats sont présentés sur la figure 3. 6(b) pour différentes épaisseurs en fonction de la longueur caractéristique qui vaut donc D pour les cylindres et $L\sqrt{3}/2$ pour les prismes.

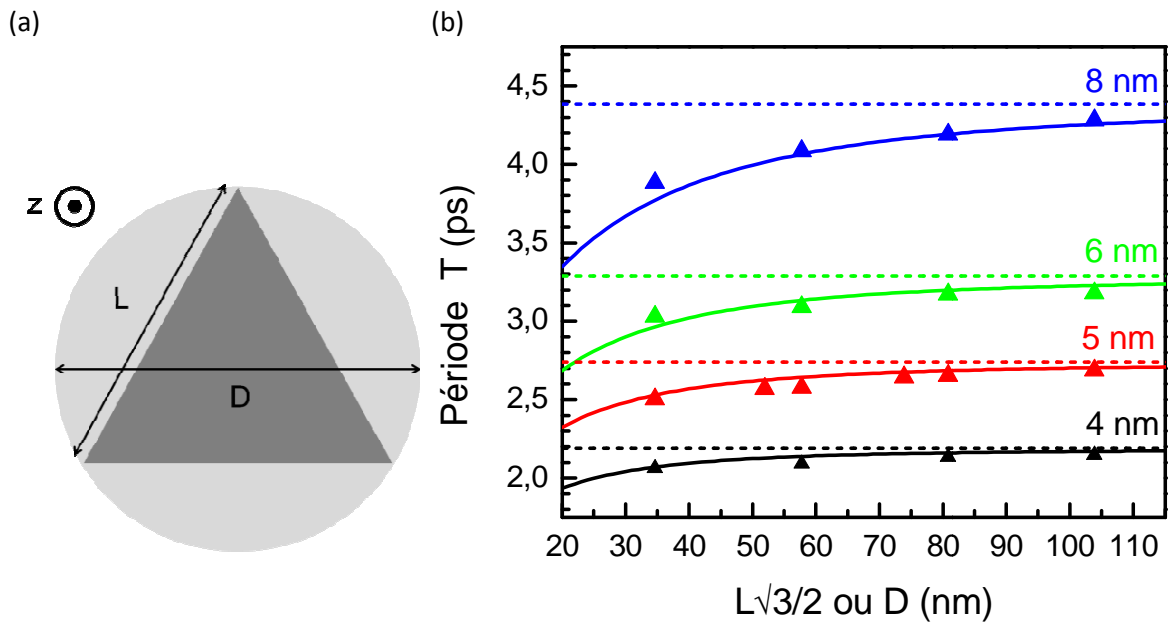


Figure 3. 6 : (a) Vue de dessus d'un prisme et de son cercle circonscrit. (b) Evolutions des périodes du mode d'épaisseur calculées pour un cylindre (2D) (lignes) et pour un prisme (3D) (points triangulaires) en fonction de leur longueur caractéristique pour différentes épaisseurs (4, 5, 6 et 8 nm). Les lignes en tirets pointillés correspondent aux périodes du mode d'épaisseur pour des films métalliques minces de 4, 5, 6 et 8 nm.

Cette approche permet d'utiliser par la suite la géométrie cylindrique pour réaliser les calculs soit en $3D$, soit dans une approche axisymétrique ($2D$) qui est possible en raison de leur symétrie de révolution autour d'un axe. Cette dernière approche a été utilisée pour calculer les périodes des vibrations, représentées par des traits pleins pour différentes épaisseurs sur la figure 3. 6.

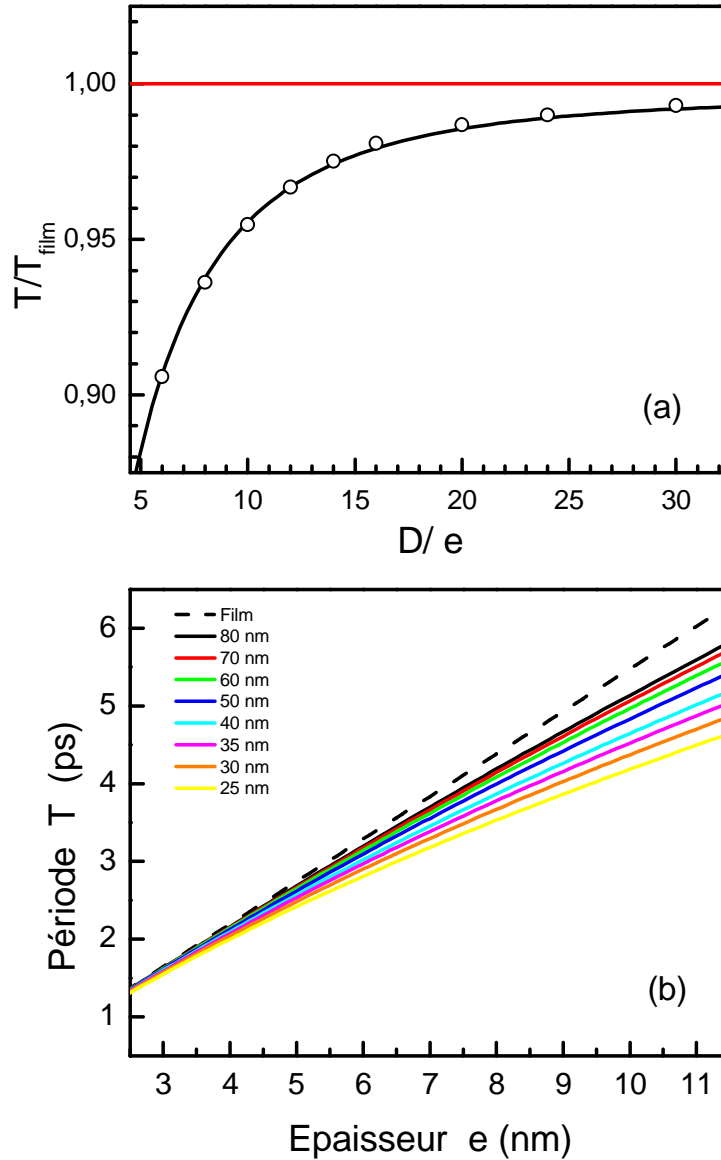


Figure 3. 7 : (a) Evolution de la période calculée du mode d'épaisseur d'un cylindre normalisé à la valeur obtenue pour un film mince métallique en fonction du rapport d'aspect diamètre sur épaisseur (D/e). Le trait plein correspond à un ajustement effectif. (b) Evolution de la période du mode d'épaisseur de cylindres en fonction de leurs épaisseurs pour différents diamètres (allant de 25 à 80 nm). La ligne en tirets pointillés représente les périodes calculées du mode de respiration en épaisseur de film mince d'épaisseur variable.

A partir de ces résultats, nous avons ensuite cherché une loi adimensionnée entre la période du mode d'épaisseur d'un cylindre normalisée à celle du film de même épaisseur T_{cyl}/T_{film} , en fonction du rapport d'aspect, D/e . Les résultats sont présentés sur la figure 3.7(a). Nous avons alors effectué un ajustement de la courbe adimensionnée avec une fonction ad-hoc $f(x) = a + \frac{b}{1+cx}$ afin d'établir une expression analytique de la période de vibration du mode d'épaisseur en fonction du rapport

d'aspect. A partir de cette loi analytique, nous avons ensuite réalisé un abaque (figure 3. 7(b)), reliant la période de vibration du mode en fonction de l'épaisseur, pour différentes valeurs de D . A partir de la valeur du côté L des nano-triangles obtenue par imagerie TEM et de la mesure de la période du mode de vibration, nous pouvons déterminer l'épaisseur moyenne e de chaque échantillon de nano-triangles étudiés. Ainsi, connaissant L et e , nous pouvons estimer précisément le rapport surface sur volume de ces nano-objets, paramètre essentiel pour confronter nos résultats à ceux déjà obtenues dans les nano-sphères.

II.3 Thermalisation électron-phonon sur des systèmes 2D : nano-triangles d'argent

Nous avons entrepris d'étudier le transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau dans des systèmes métalliques bidimensionnels, en l'occurrence des nano-triangles d'argent, dont l'épaisseur e varie de 5 à 8 nm et la longueur des côtés L de 25 à 85 nm, afin d'analyser l'impact de ce type de confinement sur la dynamique électron-phonon. Pour cela, nous avons utilisé une technique de spectroscopie pompe-sonde femtoseconde résolue en temps.

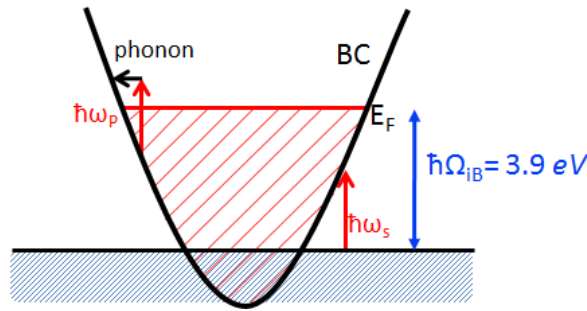


Figure 3. 8 : Structure de bandes schématique pour l'argent avec un modèle parabolique pour la bande de conduction et des bandes d non dispersées. $\hbar\omega_p$ et $\hbar\omega_s$ sont les énergies de pompe et de sonde pour une excitation hors résonance. Le seuil des transitions interbandes ($\hbar\Omega_{IB} = 3.9 \text{ eV}$) est indiqué.

La sonde est choisie hors résonance avec le seuil des transitions interbandes afin de s'affranchir de l'influence de la thermalisation interne des électrons (section I.1). Cette condition est remplie avec ces nano-triangles car ils présentent l'avantage d'avoir une résonance plasmon de surface placée dans le rouge du spectre visible centrée au alentour de 800 nm, loin du seuil des transitions interbandes de l'argent qui se situe dans l'UV. Les mesures ont été effectuées dans un régime de faible perturbation. Une série d'acquisitions résolues en temps pour différentes puissances de pompe nous permet facilement de savoir si nous nous trouvons bien dans ce régime.

Le changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé dans des nano-triangles de côté $L = 61 \text{ nm}$ et d'épaisseur $e = 5.2 \text{ nm}$ est présenté sur la figure 3. 9. Dans cet échantillon, le régime de faible perturbation est obtenu pour des puissances de pompe inférieures ou égales à 1 mW. Une décroissance mono-exponentielle du signal est observée sur pratiquement deux ordres de grandeur, permettant de déterminer un temps de perte d'énergie $\tau_{e-ph} = 645 \text{ fs}$. Les temps de décroissance mesurés dans tous nos échantillons de nano-triangles 2D sont toujours inférieurs à celui mesuré dans un film d'argent ($\tau_{e-ph}^{film} = 875 \text{ fs}$). Le confinement selon l'épaisseur de nos nano-triangles ($5 < e < 8 \text{ nm}$) met en évidence une accélération des échanges d'énergie électron-réseau comme cela a été observé dans les nanoparticules sphériques (figure 3. 3). Pour interpréter et comparer nos résultats à ceux obtenus dans les nano-sphères, nous allons supposer que le paramètre pertinent de

l'accélération des pertes d'énergie vers le réseau est effectivement le rapport surface sur volume. Les nano-triangles de coté $L = 61 \text{ nm}$ et d'épaisseur $e = 5.2 \text{ nm}$ ont un rapport (S/V) équivalent à des sphères de diamètre $D = 12.1 \text{ nm}$.

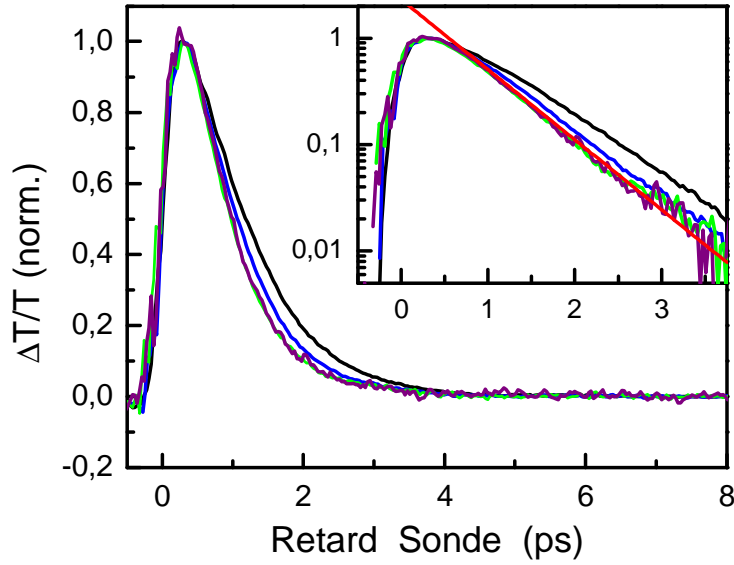


Figure 3. 9 : Changement de transmission $\Delta T/T$ de nano-triangles d'argent d'épaisseur $e = 5.2 \text{ nm}$ et de coté $L = 61 \text{ nm}$ pour différentes puissances de pompe : $P_p = 10 \text{ mW}$ (noire); $P_p = 3 \text{ mW}$ (bleue); $P_p = 1 \text{ mW}$ (verte); $P_p = 0.2 \text{ mW}$ (violette). Encart : données identiques après soustraction du signal résiduel sur temps longs, représentées sur une échelle logarithmique. La droite représente l'ajustement exponentiel (courbe rouge) avec un temps de couplage τ_{e-ph} de 645 fs.

Dans les nanoparticules sphériques d'argent de diamètre $D \approx 12 \text{ nm}$, le temps électron-phonon mesuré est $\tau_{e-ph} \approx 800 \text{ fs}$ [5]. Pour un même rapport S/V , les temps obtenus sont donc très différents.

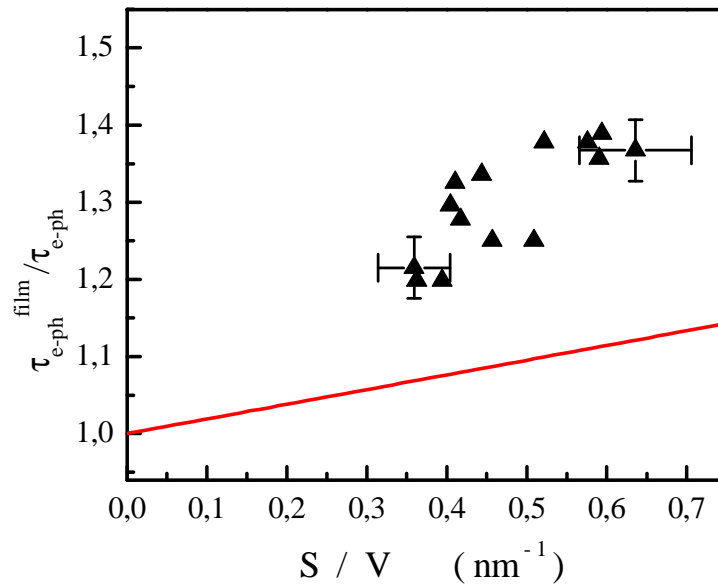


Figure 3. 10 : Variation de l'inverse du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film, en fonction du rapport surface sur volume, mesuré dans les nano-triangles d'argent (points triangulaires). Le trait rouge représente l'évolution du temps électron-phonon normalisé à celui du film pour des nano-sphères d'argent en fonction du rapport surface sur volume mesurée par Arbouet et al. [5].

Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé des mesures similaires dans des échantillons contenant des nano-triangles d'argent ayant des épaisseurs comprises entre ~ 5 et 8 nm et des longueurs de coté comprises entre ~ 25 et 85 nm , c'est-à-dire ayant un rapport S/V compris entre 0.35 et 0.64.

La figure 3. 10 représente l'évolution de l'inverse du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film d'argent en fonction du rapport surface sur volume. La droite rouge correspond à l'évolution des temps normalisés obtenue à partir des résultats présentés sur la figure 3. 4 et obtenue par Arbouet et *al.* dans des nanoparticules sphériques d'argent. Nous observons que les temps obtenus dans les nano-triangles sont plus courts que ceux attendus en considérant que le paramètre pertinent est le rapport S/V . Les temps mesurés dans les nano-triangles d'argent varient entre $\tau_{e-ph} \approx 630\text{ fs}$ et $\tau_{e-ph} \approx 720\text{ fs}$, alors que pour les sphères, ils varient entre $\tau_{e-ph} = 780\text{ fs}$ et $\tau_{e-ph} = 830\text{ fs}$. Ces résultats montrent que le rapport surface sur volume, utilisé habituellement, n'est pas le paramètre pertinent.

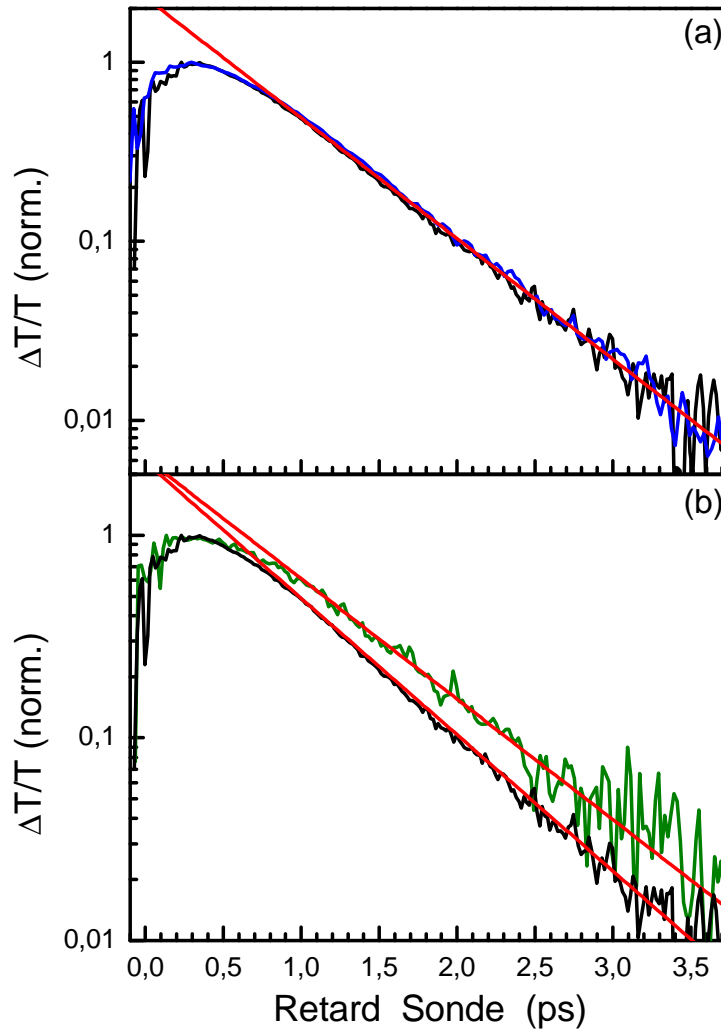


Figure 3. 11: (a) Evolution temporelle du changement de transmission $\Delta T/T$ représentée sur une échelle logarithmique mesuré dans deux échantillons de nano-triangles d'argent de même épaisseur $e = 5.5\text{ nm}$ et de coté $L = 61\text{ nm}$ (courbe noire) et $L = 32.4\text{ nm}$ (courbe bleue). Le temps de décroissance obtenu est $\tau_{e-ph} = 645\text{ fs}$. (b) Mêmes mesures avec des nano-triangles d'épaisseur $e = 5.5\text{ nm}$ et de coté $L = 61\text{ nm}$ (courbe noire) et $e = 7.75\text{ nm}$ et $L = 66.4\text{ nm}$ (courbe verte). Les temps sont $\tau_{e-ph} = 645\text{ fs}$ et 730 fs respectivement.

En revanche, nous observons que les temps τ_{e-ph} mesurés dans les nano-triangles d'argent de même épaisseur mais de longueurs de cotés différentes, sont identiques (figure 3. 11(a)) alors que pour des nano-triangles de longueurs de coté équivalentes mais d'épaisseurs différentes, les temps τ_{e-ph} mesurés sont différents. La figure 3. 12 montre que l'évolution des temps de couplage électron-phonon mesurés et normalisés à celui d'un film d'argent en fonction de l'inverse de l'épaisseur des nano-triangles ($1/e$) est en très bon accord avec celle obtenue dans les nano-sphères d'argent en fonction de l'inverse de leur diamètre ($1/D$). Ceci montre que cette dynamique est gouvernée par la plus petite dimension. Pour des nano-triangles d'argent tels que $L/e \gg 1$ (c'est-à-dire avec un petit rapport d'aspect et $e < 10 \text{ nm}$), les temps de couplages électron-phonon sont égaux à ceux obtenus dans les sphères ayant un diamètre comparable à l'épaisseur des nano-triangles.

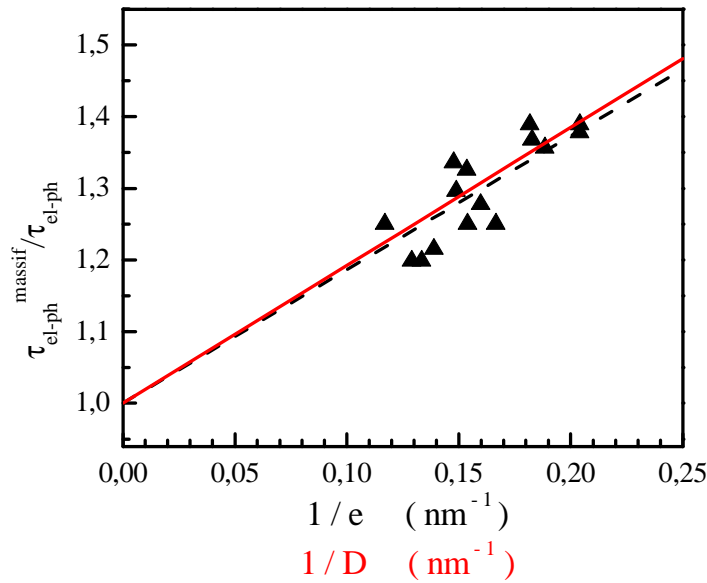


Figure 3. 12 : Variation de l'inverse du temps électron-phonon normalisé à celui d'un film, en fonction de l'inverse de l'épaisseur (point triangulaire). Le trait rouge représente l'évolution du temps électron phonon normalisé à celui du film pour des nano-sphères d'argent en fonction de l'inverse du diamètre. L'ajustement linéaire donné par la relation $\tau_{e-ph}^{massif} / \tau_{e-ph} = 1 + \alpha/e$ où e est l'épaisseur des nano-triangles est représenté en pointillés.

Ces résultats, particulièrement intéressants, montrent que le confinement selon une dimension dans les nano-triangles 2D gouverne les échanges d'énergie électron-phonon. Ce n'est pas le rapport surface sur volume qui est le paramètre pertinent mais l'inverse de la plus petite dimension des nano-objets étudiés. Le confinement unidimensionnel, lorsque celui-ci devient inférieur à 10 nm , peut provoquer la même accélération des échanges d'énergie des électrons vers le réseau que celle créer par un confinement tridimensionnel. Ce résultat ouvre de nouvelles perspectives dans la compréhension et dans la modélisation des effets de surface dans les échanges d'énergie électron-réseau dans les nano-systèmes confinés.

III. Conclusion

Nous avons étudié les échanges d'énergie des électrons vers le réseau dans des nano-triangles 2D d'argent par une technique pompe-sonde femtoseconde en régime de faible perturbation. La dimension réduite de ces nano-systèmes gouverne l'accélération des échanges d'énergie des électrons vers le réseau. Dans les nano-systèmes 2D, l'augmentation du taux de transfert d'énergie

électron-réseau est due au confinement. Elle est gouvernée par la plus petite dimension des nano-objets (quand elle devient $< 10\text{ nm}$) et non par le rapport surface sur volume comme cela a été proposé dans des études antérieures. Ces premiers résultats demandent, d'un point de vue expérimental, à être étendus sur d'autres métaux nobles, l'or par exemple et sur des systèmes $1D$ tels que des nano-bâtonnets de diamètre D de l'ordre de 5 nm , et sur le plan théorique, une modélisation reste à réaliser.

Références

1. N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallée and C. Flytzanis, "*Nonequilibrium Electron Interactions in Metal Films*", Physical Review Letters **81** (4), 922-925 (1998).
2. R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto and G. L. Eesley, "*Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals*", Physical Review Letters **58** (16), 1680-1683 (1987).
3. V. Halté, J.-Y. Bigot, B. Palpant, M. Broyer, B. Prével and A. Pérez, "*Size dependence of the energy relaxation in silver nanoparticles embedded in dielectric matrices*", Applied Physics Letters **75** (24), 3799-3801 (1999).
4. P. K. Jain, W. Qian and M. A. El-Sayed, "*Ultrafast Electron Relaxation Dynamics in Coupled Metal Nanoparticles in Aggregates*", The Journal of Physical Chemistry B **110** (1), 136-142 (2005).
5. A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. D. Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni and M. Treguer, "*Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters*", Physical Review Letters **90** (17), 177401 (2003).
6. M. Broyer, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, N. Del Fatti, F. Vallee, J. Burgin, C. Guillon and P. Langot, "*Optical properties and relaxation processes at femtosecond scale of bimetallic clusters*", Faraday Discussions **138** (0), 137-145 (2008).
7. K. L. Knappenberger, A. M. Schwartzberg, A.-M. Dowgiallo and C. A. Lowman, "*Electronic Relaxation Dynamics in Isolated and Aggregated Hollow Gold Nanospheres*", Journal of the American Chemical Society **131** (39), 13892-13893 (2009).
8. J. Lermé, G. Celep, M. Broyer, E. Cottancin, M. Pellarin, A. Arbouet, D. Christofilos, C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Effects of confinement on the electron and lattice dynamics in metal nanoparticles*", The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics **34** (1-3), 199-204 (2005).
9. O. Varnavski, G. Ramakrishna, J. Kim, D. Lee and T. Goodson, "*Critical Size for the Observation of Quantum Confinement in Optically Excited Gold Clusters*", Journal of the American Chemical Society **132** (1), 16-17 (2009).
10. G. V. Hartland, "*Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures*", Chemical Reviews **111** (6), 3858-3887 (2011).
11. W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom and J. Bokor, "*Electron thermalization in gold*", Physical Review B **46** (20), 13592-13595 (1992).
12. C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen and J. G. Fujimoto, "*Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold*", Physical Review B **50** (20), 15337-15348 (1994).
13. R. H. M. Groeneveld, R. Sprik and A. Lagendijk, "*Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au*", Physical Review B **51** (17), 11433-11445 (1995).
14. S. D. Brorson, J. G. Fujimoto and E. P. Ippen, "*Femtosecond electronic heat-transport dynamics in thin gold films*", Physical Review Letters **59** (17), 1962-1965 (1987).

15. N. Del Fatti, A. Arbouet and F. Vallée, "*Femtosecond optical investigation of electron–lattice interactions in an ensemble and a single metal nanoparticle*", *Applied Physics B* **84** (1-2), 175-181 (2006).
16. C. Voisin, N. Del Fatti, D. Christofilos and F. Vallée, "*Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles*", *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (12), 2264-2280 (2001).
17. N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos and F. Vallée, "*Nonequilibrium electron dynamics in noble metals*", *Physical Review B* **61** (24), 16956-16966 (2000).
18. J. Y. Bigot, V. Halté, J. C. Merle and A. Daunois, "*Electron dynamics in metallic nanoparticles*", *Chemical Physics* **251** (1–3), 181-203 (2000).
19. Y. Hamanaka, J. Kuwabata, I. Tanahashi, S. Omi and A. Nakamura, "*Ultrafast electron relaxation via breathing vibration of gold nanocrystals embedded in a dielectric medium*", *Physical Review B* **63** (10), 104302 (2001).
20. M. B. Mohamed, T. S. Ahmadi, S. Link, M. Braun and M. A. El-Sayed, "*Hot electron and phonon dynamics of gold nanoparticles embedded in a gel matrix*", *Chemical Physics Letters* **343** (1–2), 55-63 (2001).
21. N. Del Fatti, C. Flytzanis and F. Vallée, "*Ultrafast induced electron–surface scattering in a confined metallic system*", *Applied Physics B* **68** (3), 433-437 (1999).
22. C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin and M. Broyer, "*Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles*", *Physical Review Letters* **85** (10), 2200-2203 (2000).
23. C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin and M. Broyer, "*Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles*", *Physical Review B* **69** (19), 195416 (2004).
24. L. Bonacina, A. Callegari, C. Bonati, F. van Mourik and M. Chergui, "*Time-Resolved Photodynamics of Triangular-Shaped Silver Nanoplates*", *Nano Letters* **6** (1), 7-10 (2005).
25. J. Burgin, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, W. Huang and M. A. El-Sayed, "*Time-Resolved Investigation of the Acoustic Vibration of a Single Gold Nanoprism Pair*", *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (30), 11231-11235 (2008).
26. J. Fedou, S. Viarbitskaya, R. Marty, J. Sharma, V. Paillard, E. Dujardin and A. Arbouet, "*From patterned optical near-fields to high symmetry acoustic vibrations in gold crystalline platelets*", *Physical Chemistry Chemical Physics* **15** (12), 4205-4213 (2013).
27. A. L. Tchegbotareva, P. V. Ruijgrok, P. Zijlstra and M. Orrit, "*Probing the acoustic vibrations of single metal nanoparticles by ultrashort laser pulses*", *Laser & Photonics Reviews* **4** (5), 581-597 (2010).

Chapitre 4 : Dynamique vibrationnelle de nano-objets métalliques, bimétalliques et hybrides

Lorsque la taille d'un l'objet diminue, ses propriétés vibrationnelles sont modifiées par rapport au milieu massif, de même que ses propriétés optiques. Les conditions aux limites imposées par la surface doivent être prises en compte, car la longueur d'onde des phonons de plus basse énergie est supérieure à la dimension du nano-objet. En particulier pour les modes acoustiques de faible fréquence, leurs relations de dispersion doivent être remplacées par des modes de vibration discrets dont les caractéristiques dépendent des propriétés de l'objet. Les modes de vibration quantifiés peuvent alors être décrits dans le cadre d'une déformation élastique d'un objet sphérique. Ceci est possible car la taille des particules étudiées dicte leur façon de vibrer sans affecter les propriétés élastiques du matériau [1]. De nombreuses études ont été effectuées par diffusion Raman spontanée dans les nanoparticules semi-conductrices [2-5] et métalliques [6-9], où il a été observé principalement des modes quadrupolaires, les modes radiaux étant plus difficiles d'accès expérimentalement [8]. Les études de spectroscopie pompe-sonde résolues en temps permettent quant à elles d'accéder aux modes de type radial ainsi qu'à leur temps de relaxation. Ces techniques, complémentaires dans l'étude des modes de vibration acoustiques, ont été utilisées sur différents type d'objets tels que des semi-conducteurs [5, 10], des nano-sphères métalliques [11-16], des nano-bâtonnets [17, 18], des nano-triangles [19, 20], des nano-prismes [19-22], des nano-systèmes de types cœur-coquille [23-28]. L'étude de ces modes de vibration est motivée par le fait qu'ils dépendent des propriétés intrinsèques de la particule telles que sa morphologie, sa composition, son environnement. Elle permet ainsi une caractérisation de certaines propriétés physiques qu'il est impossible de mesurer autrement.

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé la technique de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps pour étudier les modes de vibration acoustiques. Cette technique présente l'avantage d'avoir une grande sensibilité permettant la détection des modes de vibration et de mesurer leurs caractéristiques (période, amortissement, amplitude). Nous avons étudié des systèmes métalliques tels que des bipyramides d'or, des sphères d'argent, ainsi que des systèmes bimétalliques (bipyramides d'or recouvertes d'argent) et cœur-coquille métal-diélectrique (Ag@SiO_2 et Au@SiO_2).

I. Modes de vibration d'une nanoparticule métallique

Dans l'étude des vibrations de nano-objets métalliques, nous nous intéressons aux modes acoustiques de grande longueur d'onde afin de pouvoir négliger le caractère périodique et discontinu du réseau cristallin. Nous pouvons alors traiter ces modes de vibration comme des modes de déformation d'un objet élastique continu, isotrope et homogène, à partir de la théorie élastique des milieux continus. Cette approximation donne de très bons résultats jusqu'à des diamètres de quelques nanomètres [1], les paramètres mis en jeu nécessaires à la résolution du problème étant les vitesses du son longitudinale et transverse, la densité et le milieu environnant.

I.1 Elasticité des milieux continus : tenseurs des déformations et des contraintes

La position d'un point matériel dans un milieu continu est définie par un vecteur position $\vec{r} = x_1 \vec{e}_1 +$

$x_2\vec{e}_2 + x_3\vec{e}_3$ dans un repère orthonormé $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$. Lorsque l'application de forces sur un solide induit une déformation, le point matériel initial se retrouve dans une nouvelle position repérée par le vecteur position \vec{r}' suite à un déplacement caractérisé par le champ $\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r}$. Dans le cas de faibles déformations, le déplacement et ses dérivées sont faibles et la distance entre deux points espacés de $d\vec{l}$ telle que $dl^2 = \sum dx_i^2$ devient après déformation $dl'^2 = \sum (dx_i + du_i)^2$. Nous pouvons alors écrire au premier ordre [29] :

$$\begin{aligned} dl'^2 &= dl^2 + 2 \frac{\partial u_i}{\partial x_k} dx_i dx_k \\ &= dl^2 + \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) dx_i dx_k \\ &= dl^2 + 2u_{ik} dx_i dx_k \end{aligned} \quad (4.1)$$

où nous utilisons la convention de sommation des indices répétés. Cette expression permet de définir le tenseur symétrique des déformations :

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_i} \right) \quad (4.2)$$

Ce tenseur diagonalisable représente l'extension du solide selon ses trois axes propres.

Lors de la déformation d'un solide, il apparaît des contraintes qui tendent à le ramener vers sa position d'équilibre. Pour un élément de volume V , la résultante de ces contraintes dans la direction i s'écrit :

$$F_i = \iiint_V f_i dV \quad (4.3)$$

où f_i est la force volumique appliquée au système dans la direction i . Le théorème de Green-Ostrogradsky permet d'écrire :

$$F_i = \iiint_V \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} dV = \oint_S \sigma_{ik} dS \quad (4.4)$$

avec

$$f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} \quad (4.5)$$

où $\vec{\sigma}$ est le tenseur des contraintes et la composantes σ_{ik} représente la $i^{\text{ème}}$ composante de la force exercée par unité de surface dans la direction i sur une surface dont la normale pointe dans la direction k . Pour de faibles déformations, la loi de Hooke permet de relier linéairement les contraintes aux déformations :

$$\sigma_{ik} = \lambda \varepsilon_{jj} \delta_{ik} + 2\mu \varepsilon_{ik} \quad (4.6)$$

où λ et μ sont les coefficients de Lamé et δ le symbole de Kronecker.

En utilisant un bilan des forces appliquées sur un élément de volume de densité ρ , on retrouve l'équation de Navier-Stokes qui gouverne la dynamique de déplacement :

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = f_i = \frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial x_k} = \lambda \frac{\partial \varepsilon_{jj}}{\partial x_i} + 2\mu \frac{\partial \varepsilon_{ik}}{\partial x_k} \quad (4.7)$$

et qui s'écrit sous forme vectorielle :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + \mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \Delta \vec{u} \quad (4.8)$$

Cette équation est également connue sous d'autres formes faisant intervenir le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . Ces derniers sont accessibles expérimentalement grâce à des expériences de déformation homogène, contrairement aux coefficients de Lamé. On obtient les relations suivantes entre ces deux couples de coefficients :

$$\begin{cases} E = \frac{(3\lambda + 2\mu)\mu}{\lambda + \mu} \\ \nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)} \end{cases} \quad \begin{cases} \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \\ \mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \end{cases} \quad (4.9)$$

Les modes propres de vibration sont les solutions harmoniques de l'équation 4.8 et s'écrivent $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{r})e^{j\tilde{\omega}t} + c.c.$ Pour un objet libre, les modes propres forment une base orthogonale à travers l'utilisation du produit scalaire entre les deux champs de déplacement \vec{u}' et \vec{u}'' , défini ci-dessous :

$$\langle \vec{u}' | \vec{u}'' \rangle = \frac{1}{M} \iiint \rho \vec{u}'(\vec{r}) \cdot \vec{u}''(\vec{r}) dV \quad (4.10)$$

où M et V sont la masse et le volume de l'objet. Les vibrations d'amplitude A_i selon un mode propre i s'écrivent :

$$\vec{u}_i(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} A_i \vec{U}_i(\vec{r}) e^{j(\tilde{\omega}_i t + \varphi_i)} + c.c. \quad (4.11)$$

où $\tilde{\omega}_i = \omega_i + j\gamma_i$ représente la pulsation complexe, A_i l'amplitude et $U_i(\vec{r})$ le champ de déplacement normalisé $\langle \vec{U}_i | \vec{U}_i \rangle = 1$. La résolution de l'équation de Navier-Stokes permet ensuite de déterminer les paramètres pour chaque mode : ω_i correspond à la pulsation du mode, γ_i à son amortissement homogène et φ_i sa phase.

Lorsque la géométrie de l'objet étudiée le permet, nous résolvons l'équation de Navier-Stokes de manière analytique (cas de la sphère et du cylindre). Lorsque la géométrie est plus complexe (bipyramidale, biconale), nous utilisons une méthode numérique de résolution pas décomposition en éléments finis qui permet de déterminer les fréquences propres de vibration d'objets quelconques.

I.2 Résolution de l'équation de Navier-Stokes en symétrie sphérique

I.2.1 Cas de la sphère

L'équation de Navier-Stokes décrit la réponse du milieu lorsqu'une contrainte y est exercée. La détermination des modes propres de vibration obtenus par sa résolution, doit prendre en compte les conditions aux limites afin de reproduire la continuité du déplacement et de la contrainte à l'interface entre l'objet et le milieu extérieur. La complexité de cette équation ne permet pas de

résoudre de façon analytique l'ensemble des modes propres d'une nanoparticule de forme quelconque. Cependant, elle a été résolue dans le cas d'une sphère libre par Lamb en 1882 [30], en décomposant le vecteur déplacement en trois termes $\vec{u} = \vec{u}_0 + \vec{u}_1 + \vec{u}_2$:

$$\begin{cases} \vec{u}_0 = \vec{\nabla}\Psi_0 \\ \vec{u}_1 = \vec{\nabla}\wedge(\Psi_1\vec{r}) \\ \vec{u}_2 = \vec{\nabla}\wedge(\vec{\nabla}\wedge(\Psi_2\vec{r})) \end{cases} \quad (4.12)$$

Ces 3 types de solutions s'expriment chacune à l'aide d'un potentiel scalaire Ψ_i . A partir de cette décomposition, l'équation de Navier-Stokes devient [29]:

$$\frac{\partial^2 \Psi_i}{\partial t^2} - C_i^2 \Delta \Psi_i = 0 \quad (4.13)$$

avec $C_0 = C_L$ et $C_{1,2} = C_T$ qui sont respectivement la vitesse du son longitudinale et transverse.

La composante Ψ_0 correspond aux modes sphéroïdaux associés à un changement de volume de la sphère, Ψ_1 et Ψ_2 correspondent aux modes torsionnels associés à un mouvement sans changement de volume, du fait de leur divergence nulle. Les modes sphéroïdaux correspondent ainsi à la propagation d'une onde acoustique longitudinale de célérité C_L :

$$C_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad (4.14)$$

alors que les modes torsionnels correspondent à la propagation d'une onde acoustique transverse de célérité C_T :

$$C_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad (4.15)$$

Le tableau 4.1 présente les différentes valeurs des vitesses longitudinales, transverses et la masse volumique associée aux différents milieux que nous avons étudiés.

Milieu	$C_L (m.s^{-1})$	$C_T (m.s^{-1})$	$\rho (kg.m^{-3})$	$E (GPa)$	ν
Argent	3650	1660	10490	83	0.36
Or	3240	1200	19300	78.5	0.42
SiO ₂	5950	3760	2203	73.1	0.17

Tableau 4. 1 : Propriétés élastiques de l'argent, l'or et de la silice SiO₂ : vitesse du son longitudinale C_L et transverse C_T , masse volumique ρ , module d'Young E et coefficient de poisson ν

Pour que les déplacements ne divergent pas à l'origine, les solutions propres de l'équation de Navier-Stokes en coordonnées sphériques à l'intérieur de la sphère peuvent s'écrire sous la forme [31] :

$$\Psi_i(r, t) = \sum_l \sum_{m=-l}^{m=l} A_{l,m}^i \cdot J_l\left(\frac{\omega_{l,m} r}{C_i}\right) Y_l^m(\theta, \varphi) e^{j\omega_{l,m} t} + cc \quad (4.16)$$

où la partie angulaire est donnée par les harmoniques sphériques et la partie radiale est donnée par les fonctions de Bessel de première espèce définies par :

$$J_l(x) = x^l \left(-\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \left(\frac{\sin x}{x} \right) \quad (4.17)$$

Concernant l'extérieur de la sphère, on trouve des solutions du même type, où les fonctions de Bessel sont de troisième espèce afin de respecter la condition $\vec{u}(+\infty) = \vec{0}$.

Pour chaque mode (l, m) , les six coefficients $A_{l,m}^i$ (dont trois correspondent aux potentiels décrivant le déplacement à l'intérieur de la sphère et trois pour l'extérieur) sont déterminés en prenant en compte la relation de continuité entre les contraintes et les déformations établies par la loi de Hooke (équation 4.6) et des conditions aux limites qui imposent des modes de vibration acoustiques discrets. Leur détermination se ramène à la résolution d'un système d'équations linéaires qui permet de déterminer les valeurs des pulsations $\omega_{l,m}$, en fonction de la vitesse du son. Pour chacun de ces modes (l, m) , il existe pour un l donné une infinité de modes de pulsation $\omega_{l,m}$ dégénérés $2l + 1$ fois, indépendamment de l'indice m . Cependant, dans la réalité, le nombre de modes n'est pas infini car le caractère discontinu de la matière limite le nombre de modes possibles.

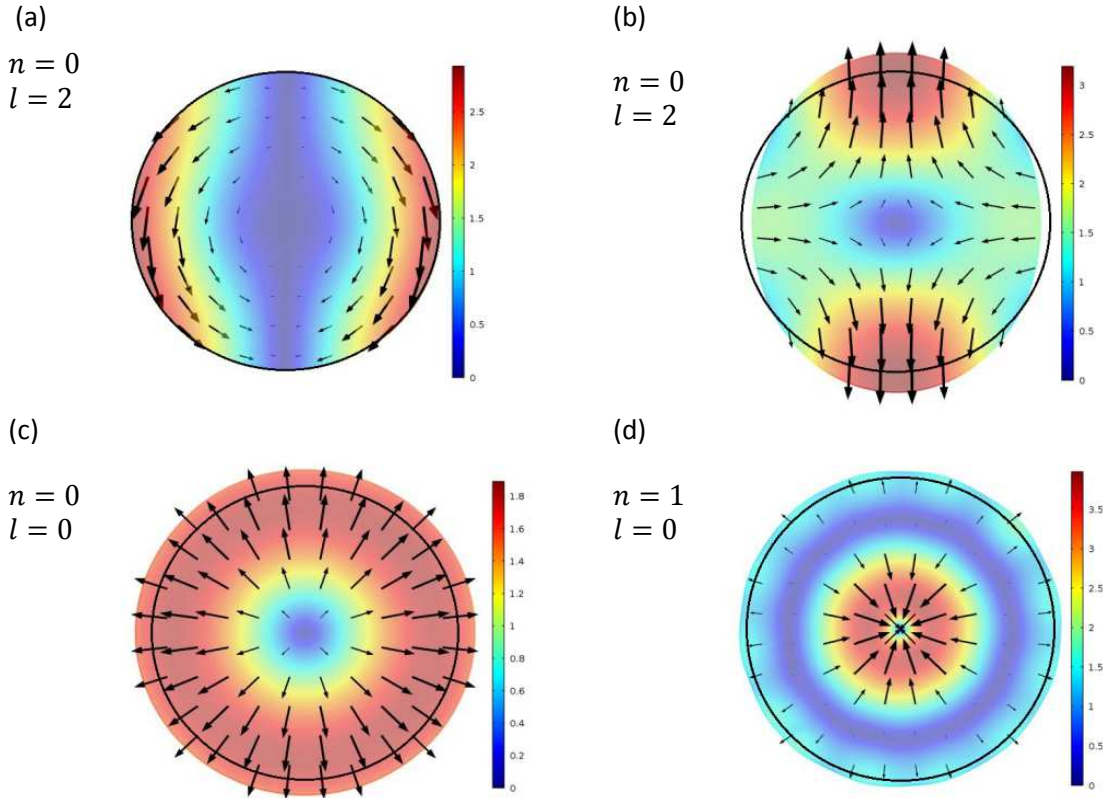


Figure 4. 1 : Représentation des différents types de modes de vibration pour des sphères de rayon $R = 10 \text{ nm}$. (a) Modes de type torsionnel s'accompagnant d'aucun changement de volume ($f = 67 \text{ GHz}$). (b) Mode de type sphéroïdal mélangeant torsion et dilatation ($f = 71 \text{ GHz}$). (c) Mode radial d'ordre 0 caractérisé par une torsion nulle ($f = 165 \text{ GHz}$). (d) Mode radial d'ordre 1 ($f = 359 \text{ GHz}$). Les flèches représentent la direction du champ de déplacement \vec{u} et le code couleur reflète l'amplitude du champ de déplacement d'un point de l'objet.

Sur la figure 4. 1 sont présentés deux types de modes de vibration : sphéroïdaux et torsionnels. Ils ont été obtenus par des calculs numériques en utilisant une méthode basée sur la décomposition en éléments finis. Les modes torsionnels obtenus pour $l \geq 1$, ont leur composante radiale nulle et correspondent à des torsions élastiques impliquant aucun changement de volume de la particule (Figure 4. 1a). Les modes sphéroïdaux qui existent pour $l \geq 0$ associant torsion et dilatation, ont leur

composante radiale non nulle (figure 4. 1b). Le cas particulier $l = 0$ décrit les modes sphéroïdaux dont le déplacement est uniquement radial et isotrope, il est appelé mode radial (figure 4. 1 c,d).

Dans la suite, nous nous intéresserons seulement aux modes radiaux car ils correspondent aux modes que nous pouvons exciter et observer dans les expériences de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps. En effet, l'absorption d'une impulsion de pompe par le gaz d'électron de la nanoparticule et le transfert d'énergie vers le réseau étant un processus complètement isotrope, seuls les modes propres associés à des déplacements isotropes sont excités. Le champ de déplacement de ces modes radiaux est calculé en utilisant les expressions 4.12 et 4.16 puis en posant $l = 0$. L'équation 4.6 permet de déduire l'expression de la contrainte. Le déplacement et la contrainte sont donnés par :

$$u_{0n}(r) = -\frac{A_0^n}{\sqrt{4\pi}} j_1(k_L r) \quad (4.18)$$

$$\sigma = \frac{\mu}{r} \frac{A_0^n}{\sqrt{4\pi}} \left[4j_1(k_L r) - \frac{k_T}{k_L} k_T r j_0(k_L r) \right] \quad (4.19)$$

où les vecteurs d'onde $k_L = \omega/C_L$ et $k_T = \omega/C_T$ correspondent à la propagation d'une onde acoustique à la vitesse du son longitudinale et transverse respectivement. Le calcul des périodes des vibrations acoustiques peut être obtenu dans plusieurs cas différents en fonction des conditions à l'interface. Dans le cas d'une sphère libre, (sans contrainte aux interfaces : c'est-à-dire $\sigma(R) = 0$), le calcul conduit au résultat suivant pour les pulsations propres $\omega_{0,m}$ [32]:

$$\tan(\xi_n) = \frac{\xi_n}{1 - \frac{\xi_n^2}{4} \left(\frac{C_L}{C_T} \right)^2} \quad (4.20)$$

où $\xi_n = R\tilde{\omega}_{0n}/C_L$. Les pulsations propres trouvées dans le cas d'une sphère libre sont réelles, c'est-à-dire qu'il n'y a aucun amortissement des modes propres.

Pour une sphère dans une matrice infinie, l'écriture des conditions de continuité de déplacement et de contrainte conduit au résultat suivant [32] :

$$\frac{\xi_n}{\tan(\xi_n)} = 1 - \frac{\xi_n^2}{\eta} \frac{1 + \frac{i\xi_n}{\alpha}}{\xi_n^2 + 4(\alpha\delta)^2 \left[\left(\frac{1}{\eta\beta^2} \right) - 1 \right] \left(1 + \frac{i\xi_n}{\alpha} \right)} \quad (4.21)$$

où les constantes $\alpha = \frac{C_L^{(m)}}{C_L^{(s)}}$, $\beta = \frac{C_T^{(m)}}{C_T^{(s)}}$, $\delta = \frac{C_T^{(m)}}{C_L^{(m)}}$ et $\eta = \frac{\rho^{(m)}}{\rho^{(s)}}$ sont reliées aux propriétés élastiques de la sphère (indice (s)) et à la matrice (indice (m)). La résolution de l'équation fournit la période de vibration ω (partie réelle de $\tilde{\omega}$), mais aussi leur amortissement γ (partie imaginaire de $\tilde{\omega}$).

Lorsque le couplage est faible, la présence de la matrice n'affecte que très peu la valeur de la période d'oscillation acoustique par rapport à celle de la sphère libre. Ceci peut s'interpréter en considérant que la sphère libre dans le vide ne peut évacuer son énergie acoustique (donc $\gamma = 0$) alors qu'une sphère dans une matrice va dissiper son énergie acoustique dans le milieu environnant. L'efficacité du couplage peut être reliée à un problème d'adaptation d'impédance acoustique [11, 33]. Le cas de la sphère libre peut être alors utilisé pour déterminer la période des modes de vibration, elle peut s'exprimer sous la forme [32] :

$$T_{0n} = \frac{\pi D}{\xi_n C_L} \quad (4.22)$$

Pour le mode fondamental de vibration, nous obtenons $\xi_0 = 2.94$ pour l'or, et $\xi_0 = 2.83$ pour l'argent. Nous obtenons ainsi une loi de la période du mode radial $T_0 = p_0^{sph} D$ avec $p_0^{sph} = 0.330 \text{ ps/nm}$ pour l'or et $p_0^{sph} = 0.304 \text{ ps/nm}$ pour l'argent.

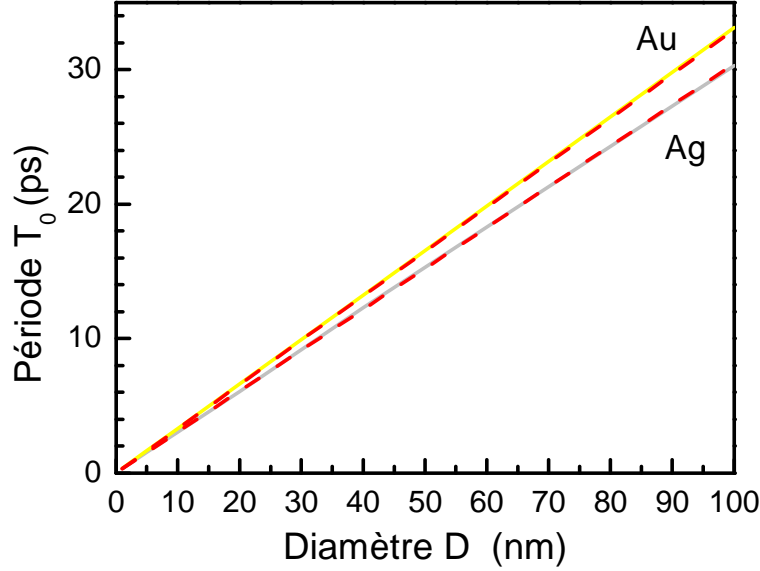


Figure 4. 2 : Evolution de la période du mode radial d'une sphère d'or (courbe jaune) et d'argent (courbe grise) en fonction du diamètre, calculées par décomposition en éléments finis. Les tirets rouges correspondent aux périodes calculées en prenant le cas d'une sphère libre (équation 4.22).

Sur la figure 4. 2 sont représentées les évolutions des périodes de vibration du mode radial d'une sphère d'or et d'argent en fonction du diamètre, calculées par la résolution de l'équation de Navier-stokes (tirets rouge). Nous observons un bon accord avec les calculs effectués par une méthode de décomposition en éléments finis pour une sphère d'or et d'argent.

1.2.2 Cas des systèmes cœur-coquille

Dans le cas d'une sphère multicouche en matrice (cœur-coquille), nous considérons un système de symétrie sphérique, ce qui permet d'obtenir les solutions de l'équation de Navier-stokes de manière analytique pour un nombre quelconque de couches. L'écriture matricielle des conditions aux limites permet de simplifier le calcul [34]. Ce formalisme matriciel permet une écriture rapide des conditions aux limites quel que soit le nombre de coquilles, ainsi il est possible de calculer les valeurs des pulsations $\tilde{\omega}_{0n}$ du système étudié. Nous considérons ici une sphère de rayon R_1 entourée par une coquille d'épaisseur $R_2 - R_1$, plongée dans une matrice infinie. Nous pouvons calculer alors le champ de déplacement $\vec{u}(r, t) = u(r, t)\hat{r}$ associé au mode radial de vibration en utilisant l'équation 4.8 de Navier-Stokes en coordonnées sphériques, nous obtenons [28, 34, 35] :

$$\rho_j \frac{d^2 u_j}{dt^2} = (\lambda_j + 2\mu_j) \left[\frac{d^2 u_j}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{du_j}{dr} - \frac{2u_j}{r^2} \right] \quad (4.23)$$

où $j = 1$ correspond au cœur de la particule, $j = 2$ à la coquille et $j = 3$ à la matrice.

Les modes propres correspondent aux solutions de cette équation (données par $u_j(r, t) = u_j(r) \exp(i\tilde{\omega}t)$, où $\tilde{\omega}$ est la pulsation complexe) en considérant les conditions aux limites à l'interface cœur-coquille et coquille-matrice, c'est-à-dire en respectant la continuité du déplacement et des composantes radiales du tenseur de contraintes σ_{rr} dans le milieu j . Ces conditions sont reliées à $u(r, t)$ par la relation [34] :

$$\sigma_{rr}^j = (\lambda_j + 2\mu_j) \frac{du_j}{dr} + 2\lambda_j \frac{u_j}{r} \quad (4.24)$$

Il est alors possible de déterminer les périodes des modes de vibration acoustiques. Il est intéressant ici de normaliser les fréquences obtenues dans les particules cœur-coquilles ω_{cs} avec la fréquence du mode fondamental obtenue dans le cœur seul ω_c . Nous définissons également la période réduite $T_{réduite} = T_{cs} / T_{cœur}$. De même, nous pouvons normaliser le rayon total de la particule R_2 sur le rayon du cœur R_1 . Cet adimensionnement permet ainsi de s'affranchir des effets de taille et de n'étudier que les variations des périodes réduites en fonction du rapport R_2/R_1 . Le calcul des périodes réduites en fonction du rapport R_2/R_1 pour une particule de type Ag@SiO₂ réalisé par A. Crut [28, 34] et L. Saviot [36] est présenté sur la figure 4. 3 pour les 7 premiers modes radiaux en considérant un contact mécanique parfait entre la sphère d'argent et la coquille de silice.

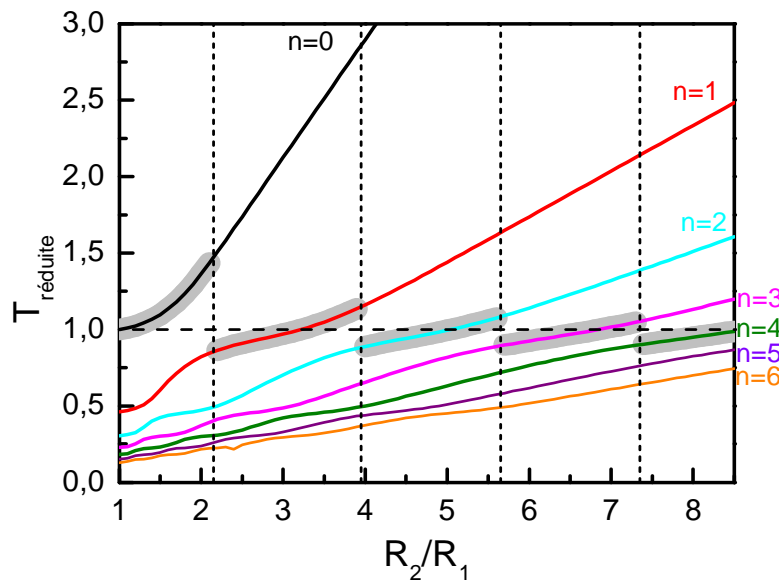


Figure 4. 3 : Période réduite des sept premiers modes radiaux d'une nanoparticule cœur-coquille Ag@SiO₂ en fonction du rapport R_2/R_1 . La ligne horizontale en traits tiretés correspond à la période de vibration fondamentale du cœur d'argent seul. Les zones grises identifient le mode observé prépondérant d'après l'étude de Crut et al et les lignes verticales en traits pointillés noirs symbolisent la position des frontières attendues.

Nous observons pour chaque mode radial, une augmentation de la période réduite en fonction de l'épaisseur de la coquille de SiO₂. Ceci s'explique aisément par une augmentation de la masse de la particule qui implique une période de vibration plus élevée.

Pour une taille R_2/R_1 donnée, il existe a priori un grand nombre de modes possibles (7 sont représentés sur la figure 4. 3), mais des études récentes ont montré par le calcul et expérimentalement qu'un seul mode était principalement détecté [28, 34]. Le mode de vibration observé dépend du rapport R_2/R_1 exclusivement et il est représenté par la zone grisée sur la figure 4. 3. Les lignes verticales en traits pointillés illustrent la valeur du rapport R_2/R_1 pour laquelle le

calcul prévoit un changement de branche. Cette valeur est estimée à $R_2/R_1 = 2.2$ pour le passage du mode $n = 0$ au mode $n = 1$. Sur la figure 4. 3 figurent également le fait que pour $R_2/R_1 = 1$, $T_{réduite} = 1$ (ce qui correspond évidemment à la période de la sphère d'agent libre précédemment calculée analytiquement à la section 1.2.1 a) et dans la limite des grandes coquilles ($R_2/R_1 \rightarrow \infty$), nous trouvons $T_{réduite} \approx 1$ pour les branches d'ordre n élevé, ce qui correspond à la période du mode de respiration d'une sphère d'argent dans une matrice de silice (section 1.2 a).

1.3 Résolution de l'équation de Navier-Stokes dans le cas d'un cylindre

Dans le cas d'un cylindre de diamètre D et de longueur L tel que $L \gg D$, il existe une solution analytique [17]. Les symétries présentes dans un cylindre nous amènent à considérer seulement deux types de modes de vibration : les modes longitudinaux dit extensionnels et les modes radiaux (ou de respiration). Ces modes forment une base vectorielle orthogonale, ils sont parfaitement découplés dans le cas d'un cylindre allongé [17].

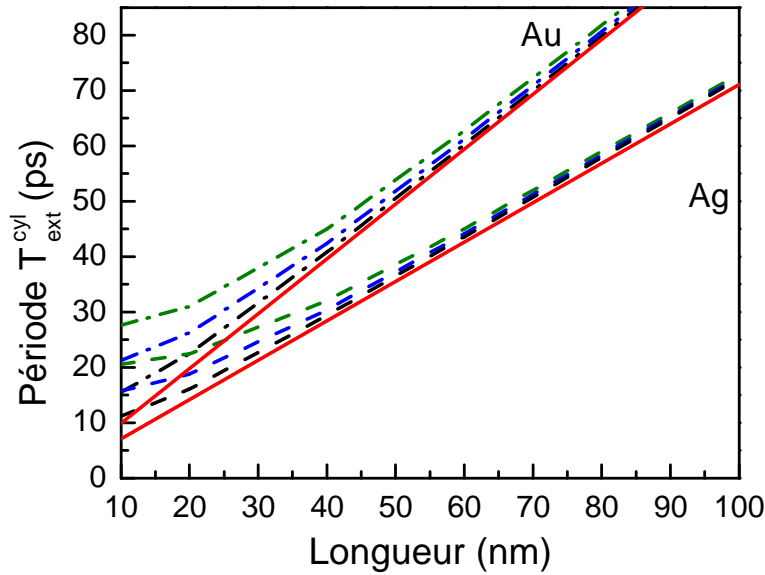


Figure 4. 4 : Evolution de la période du mode longitudinal calculée par décomposition en éléments finis d'un cylindre d'or (tirets-pointillés) et d'argent (tirets) en fonction de la longueur du cylindre pour trois diamètres différents $D = 20 \text{ nm}$ (courbe noire), $D = 30 \text{ nm}$ (courbe bleu), $D = 40 \text{ nm}$ (courbe verte). Les traits pleins rouges correspondent aux périodes calculées à partir de la résolution de l'équation de Navier-Stokes (équation 4.25).

La période du mode de respiration d'ordre n est donnée par [17]:

$$T_{resp}^{cyl} = \frac{\pi D}{\varphi_n C_L} \quad (4.25)$$

où φ_n est solution de l'équation $\varphi_n j_0(\varphi_n) = (1 - 2\nu)j_1(\varphi_n)/(1 - \nu)$, qui implique les fonctions de Bessel. Pour l'argent, la solution du mode fondamental est $\varphi_0 = 2.23$ ($\varphi_0 = 2.27$ pour l'or). Nous obtenons ainsi une loi linéaire pour la période du mode radial sous la forme $T_{resp}^{cyl} = p_{resp}^{cyl} D$ avec $p_{resp}^{cyl} = 0.386 \text{ ps/nm}$ pour l'argent et $p_{resp}^{cyl} = 0.427 \text{ ps/nm}$ pour l'or.

La période du mode longitudinal d'ordre n est donnée par [17] :

$$T_{ext}^{cyl} = \frac{2L}{(2n+1)\sqrt{E/\rho}} \quad (4.26)$$

Nous obtenons ainsi une loi pour la période du mode longitudinal $T_{ext}^{cyl} = p_{ext}^{cyl}L$ avec $p_{ext}^{cyl} = 0.992 \text{ ps/nm}$ pour l'or et $p_{ext}^{cyl} = 0.711 \text{ ps/nm}$ pour l'argent. Contrairement au mode radial, le mode extensionnel ne dépend pas du coefficient de Poisson présent dans la vitesse du son longitudinale C_L . En effet, ce coefficient caractérise la contraction du solide perpendiculairement à la direction du déplacement. Dans le cas de l'approximation $L \gg d$, les variations de diamètre du cylindre sont ainsi négligeables. Nous observons sur la figure 4. 4 un bon accord entre la période de vibration longitudinale calculée par la résolution de l'équation de Navier-Stokes (courbe rouge (équation 4.26)) et celle calculée pour trois diamètres différents $D = 20 ; 30$ et 40 nm en utilisant la méthode de décomposition en éléments finis pour les cylindre d'or (pointillés) et d'argent (tirets). Nous notons toutefois pour de faibles longueurs (hors de l'approximation $L \gg d$), un fort impact du diamètre sur la période de vibration longitudinale.

I.4 Excitation et détection des modes de vibration acoustiques de nanoparticules métalliques par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde

I.4.1 Mécanisme d'excitation

De manière analogue à l'excitation et la détection cohérente des modes de vibration acoustiques dans les milieux transparents par interaction lumière-matière de type Raman [37, 38], les vibrations des modes acoustiques peuvent être décrites par un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis excités par une force F externe. L'amplitude A_i pour un mode de vibration i de pulsation $\tilde{\omega}_i = \omega_i + j\gamma_q$ complexe, est donnée par :

$$\frac{d^2 A_i}{dt^2} + 2\gamma_i \frac{dA_i}{dt} + |\tilde{\omega}_i|^2 A_i = F_i(t) \quad (4.27)$$

Lors de l'excitation d'une nanoparticule métallique par une impulsion de pompe, la mise hors équilibre du système se produit sur des temps de l'ordre de la femtoseconde. L'énergie absorbée dans le gaz d'électrons va être redistribuée entre eux par des collisions électron-électron dans des temps caractéristiques τ_{e-e} de l'ordre de la centaine de femtosecondes puis vers le réseau par des collisions électron-phonon sur des temps τ_{e-ph} de l'ordre de la picoseconde. L'excitation des modes de vibration symétriques résulte de deux mécanismes : l'un dit direct qui va induire un mouvement oscillatoire sinusoïdal en $\sin(\omega t)$ en appliquant une force sur l'oscillateur (Figure 4. 5) et l'autre dit indirect qui induit un déplacement de la position d'équilibre de l'oscillateur qui va alors osciller en $1 - \cos(\omega t)$ autour de sa nouvelle position d'équilibre. Dans les nanoparticules métalliques, l'échauffement rapide des électrons (mécanisme direct) puis du réseau cristallin (mécanisme indirect) provoquent la dilatation thermique de la nanoparticule et sont responsables de l'excitation des modes de vibration acoustiques [39]. Ces deux effets vont alors exercer des forces sur le réseau de la particule provoquant une dilatation thermique, causés par la pression du gaz chaud d'électrons libres et par l'anharmonicité du potentiel inter-atomique dans le cristal (augmentation de la distance d'équilibre entre les atomes du cristal avec la température) [15].

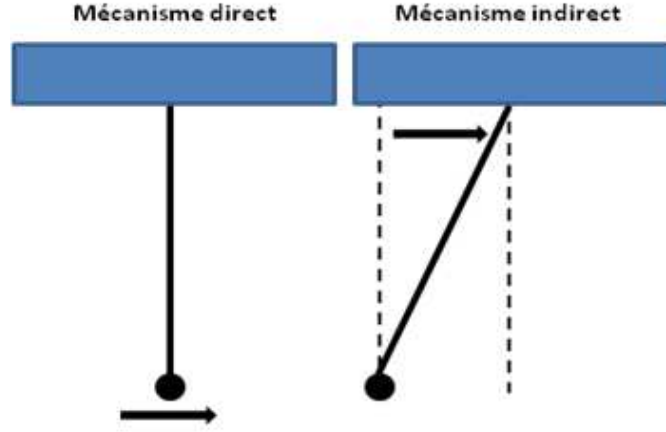


Figure 4. 5 : Schéma de principe des deux mécanismes possibles d'excitation des modes de vibration acoustiques.

Dans nos études, le mécanisme indirect est dominant : il va entraîner une augmentation rapide du rayon d'équilibre thermique de la nanoparticule car elle n'a pas eu le temps de se dilater ($\tau_{e-ph} \ll 1/\omega_i$). Elle se trouve ainsi dans un état mécanique hors équilibre. La force d'excitation subie par le mode i peut alors s'écrire sous la forme suivante :

$$F(t) = \omega_i^2 A_{i,0} (1 - e^{-t/\tau_{e-ph}}) \quad (4.28)$$

La partie oscillante de la solution d'équation 4. 27 est alors :

$$A_i(t) = \frac{A_{i,0}}{\sqrt{1 + (\omega_i \tau_{e-ph})^2}} e^{-\gamma_i t} \cos(\omega_i t + \varphi_i) \quad (4.29)$$

avec

$$\varphi_i = -\arctan\left(\frac{\gamma_i}{\omega_i} + \frac{\omega_i}{1/\tau_{e-ph} - 2\gamma_i}\right) \quad (4.30)$$

Dans les expériences de spectroscopie pompe-sonde résolues en temps, l'excitation de la particule est réalisée de manière homogène ce qui entraîne une dilatation mécanique isotrope de l'objet. Ainsi, les modes de vibration acoustiques les plus fortement excités sont ceux dont le champ de déplacement est proche du champ de déplacement initial de la particule qui correspond à une dilatation isotrope dans le cas de la sphère [26]. Pour estimer l'amplitude d'excitation de chaque mode i , nous calculons la projection de la condition initiale du champ de déplacement $\vec{u}_{ini} = \sum_i A_{i,0} \vec{u}_i / \|\vec{u}_i\|$ sur la base u_i orthogonale (au sens du produit scalaire (équation 4.10)) du champ de déplacement des modes de vibration préalablement calculés analytiquement ou numériquement. L'amplitude $A_{i,0}$ du mode i peut s'écrire en utilisant l'expression suivante :

$$A_{i,0} = \frac{\langle u_{ini} | u_i \rangle}{\sqrt{\langle u_i | u_i \rangle}} \quad (4.31)$$

Cependant, ce calcul de l'amplitude d'excitation du mode i ne reflète pas exactement l'amplitude des vibrations observées dans nos expériences de spectroscopie pompe-sonde résolues en temps car

le mécanisme de détection possède une influence notable qui peut amplifier ou diminuer les signaux observés [40].

1.4.2 Détection des vibrations

La détection de vibrations des nanoparticules résulte de la modification de la constante diélectrique du métal, tant de sa partie intrabande que de sa partie interbande. Une fois excitées, les particules vont osciller autour de leur nouvelle position d'équilibre. Ceci aura pour conséquence de modifier les différents paramètres de la constante diélectrique. Les variations de volume de la particule induiront à la fois des modifications de la densité des électrons de conduction (et donc de la fréquence plasma du métal ω_p) et de la structure de bande du métal qui dépend de l'arrangement atomique du réseau. Ces deux contributions dépendent fortement de la longueur d'onde de sonde.

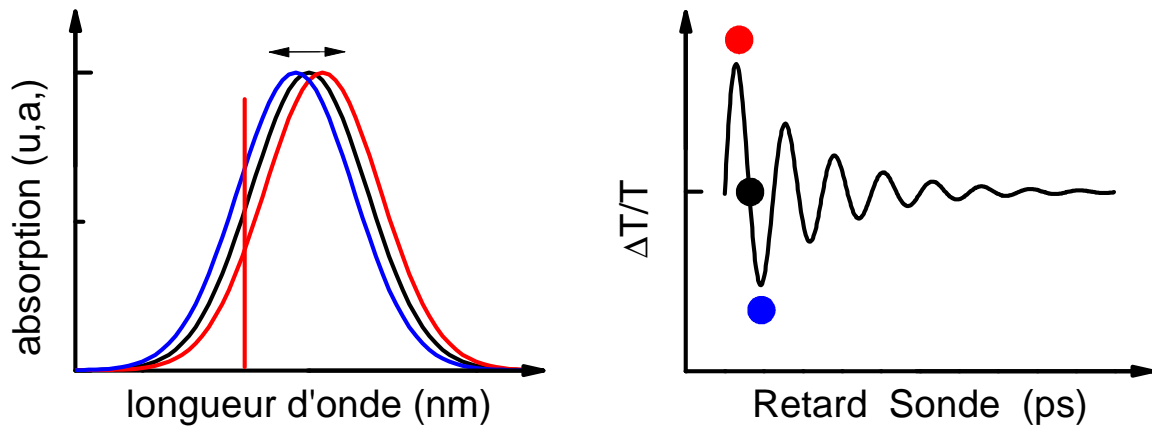


Figure 4. 6 : Principe de la détection des modes de vibration acoustiques : l'oscillation de la particule module la position de la résonance plasmon de surface qui module ainsi la transmission du faisceau de sonde. L'amplitude d'oscillation de la transmission est maximale au point d'inflexion.

L'oscillation du volume de la particule va donc entraîner une modulation temporelle de la position de la résonance plasmon de surface donnée par :

$$\Omega_{RPS} = \frac{\omega_P}{\sqrt{\varepsilon_1^{ib}(\Omega_{RPS}) + 2\varepsilon_m}} \quad (4.32)$$

et par conséquent une modulation de la transmission (figure 4. 6). La longueur d'onde de sonde est choisie de sorte à être placée au point d'inflexion de la résonance plasmon de surface afin de maximiser le signal mesuré pour obtenir la meilleure sensibilité.

Les signaux détectés traduisent les modulations des propriétés optiques de la nanoparticule et peuvent être décrits par une somme de sinusoïdes amorties :

$$f(t) = \sum_i A_i \cos\left(\frac{2\pi}{T_i} t + \varphi_i\right) e^{-t/\tau_{h,i}} \quad (4.33)$$

Où chaque mode i oscille avec une amplitude A_i à la période T_i et dont la décroissance est modélisée par un temps d'amortissement $\tau_{h,i}$ [40]. La détermination de ces paramètres nous permet ensuite de calculer le facteur de qualité $Q = \pi\tau_{h,i}/T_i$ du mode i . Le facteur de qualité qui serait mesuré pour un nano-objet individuel contient des informations sur les différents mécanismes de

dissipation de l'énergie acoustique et s'écrit $\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{env}} + \frac{1}{Q_{int}}$ où $\frac{1}{Q_{env}}$ représente le taux d'amortissement du à l'environnement et $\frac{1}{Q_{int}}$ représente le taux d'amortissement intrinsèque. L'amortissement du a l'environnement est relié à la viscosité et à la masse volumique du fluide dans le cas d'un liquide et est relié aux impédances acoustiques dans le cas d'un environnement composé d'une matrice solide [33]. Pour un objet individuel, la période et l'amortissement des vibrations ne dépendent pas de la longueur d'onde de sonde, contrairement aux amplitudes qui dépendent d'effets combinés évoqués précédemment. Pour des mesures sur des ensembles de nano-objets, le temps d'amortissement mesuré comporte une contribution inhomogène qui traduit la dispersion en taille. Afin de pouvoir interpréter les données, nous avons toujours étudié les vibrations des nanoparticules en sondant du coté rouge de la résonance plasmon de surface, au point d'inflexion, afin de limiter les effets dispersifs du mécanisme de détection d'une part [18] et de limiter les effets inhomogènes dus à la dispersion en taille des échantillons d'autre part. Cette approche nous permet d'étudier des évolutions relatives d'amplitudes des modes de vibration.

II. Modes de vibration de bipyramides d'or et étude de leur modification sous un dépôt d'argent

Les vibrations acoustiques des systèmes nanométriques ont été largement étudiées ces dernières années dans les semi-conducteurs [2-5, 10], les métaux [6, 7, 11, 12, 14, 15, 19-22] et les nanoparticules bimétalliques ou métal-diélectrique [24-28, 34, 35]. Elles nous renseignent sur leurs caractéristiques morphologiques, leurs structures, leurs compositions et leurs environnements. Grâce aux progrès réalisés en chimie colloïdale, il a été possible de synthétiser et d'étudier une grande variété de particules de différentes tailles, formes et compositions.

Les nano-systèmes métalliques ont fait l'objet de nombreuses études sur les vibrations acoustiques en raison de la présence de résonances plasmons de surface dans le spectre d'absorption qui facilitent la détection des vibrations acoustiques. La compréhension de ces modes de vibration est d'un intérêt majeur dans le domaine des nanosciences. Leur étude peut être complémentaire aux techniques d'imagerie (TEM, MEB, ...), et de celles utilisées dans le domaine de la détection de faibles masses, les variations des modes de vibration traduisant la présence d'un dépôt [27, 41]. Le développement de nouveaux nano-systèmes hybrides ou bimétalliques offre de nombreuses perspectives dans la création des nouvelles propriétés pour de nouvelles applications en combinant et en adaptant les propriétés des différents composants du nano-objet.

De nombreux systèmes métalliques ont fait l'objet de mesures d'ensemble et ont présenté des comportements très intéressants mais limités par des effets d'inhomogénéité, notamment par la dispersion en taille responsable d'une réduction du temps d'amortissement des vibrations acoustiques et d'un effet de moyennage sur les périodes mesurées. Les expériences sur des nano-objets uniques permettent quant à elles de s'affranchir de ces problèmes, mais leurs mises en œuvre restent très délicates et nécessitent des signaux de forte amplitude. Les bipyramides d'or constituent un système intéressant car elles présentent une faible dispersion en taille qui se traduit par une fine largeur de la résonance plasmon de surface (voir chapitre 2, section II.2). L'effet de la dispersion en taille peut alors être éliminé, ce qui rend possible l'étude de l'amortissement intrinsèque des modes de vibrations [33, 42, 43]. Un autre avantage de ces bipyramides réside dans la position spectrale de la résonance plasmon de surface située aux alentours de 800 nm et ajustable via le rapport d'aspect des bipyramides. Ce domaine spectral du proche infrarouge est également très intéressant pour des

applications in vivo en biologie en raison de la transparence relative des tissus biologiques dans ces gammes de longueur d'onde [44].

Dans la partie suivante, nous présenterons une étude des modes de vibration acoustiques de bipyramides d'or. L'évolution de leurs périodes, de leurs amplitudes et de leurs amortissements en fonction de la taille des bipyramides d'or et de la quantité d'argent déposée en surface sera discutée.

II.1 Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de bipyramides d'or

Dans un premier temps, nous nous intéressons à la dépendance des périodes de vibration acoustiques des modes longitudinaux et du mode radial en fonction des dimensions des bipyramides d'or. Nous avons également étudié les amplitudes des modes de vibration et leurs amortissements.

II.1.1 Evolution des périodes de vibration acoustiques en fonction de la taille

Les expériences de spectroscopie femtoseconde pompe-sonde résolues en temps ont été effectuées sur plusieurs échantillons de bipyramides d'or pour différentes longueurs et diamètres. Nous avons utilisé une même longueur d'onde de pompe et de sonde dans nos expériences afin de maximiser le signal, la longueur d'onde est choisie au voisinage de la résonance plasmon de surface, afin d'optimiser la sensibilité de la réponse optique sur la réponse vibrationnelle des nano-objets étudiés.

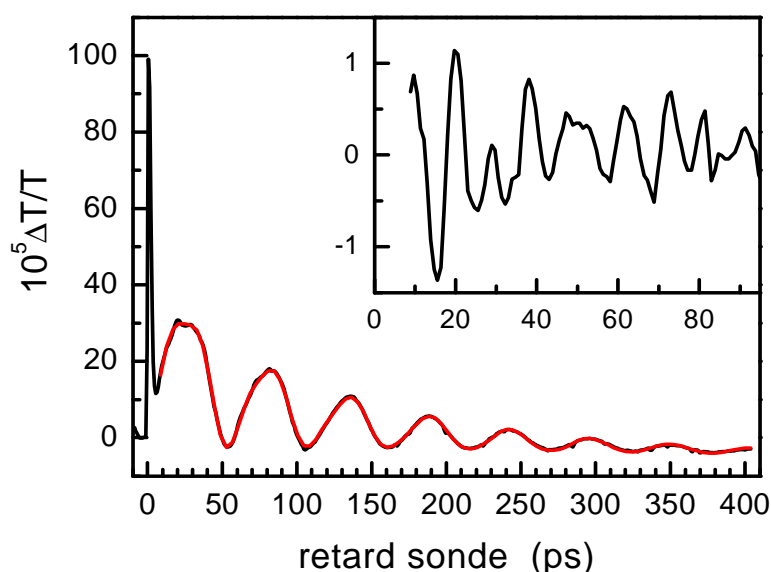


Figure 4. 7 : Changement de transmission $\Delta T/T$ mesuré dans des bipyramides d'or de longueur 78 nm et de diamètre 28 nm (courbe noire) et ajustement de la réponse temporelle en utilisant une somme de deux sinusoides amorties (courbe rouge). Encart : différence entre les deux courbes mentionnées précédemment.

Le changement de transmission observé sur les bipyramides d'or de 78 nm de long et 28 nm de diamètre est présenté sur la figure 4. 7. Le signal aux temps courts ($< 3ps$) correspond à la cinétique électronique, c'est-à-dire à la mise hors équilibre du gaz d'électrons puis au transfert de l'énergie vers le réseau de la particule. Ensuite, aux temps longs ($> 10ps$), les modulations observées correspondent au transfert de l'énergie de la particule vers le milieu environnant. Cette modulation correspond à l'excitation cohérente des modes de vibration acoustiques de la nanoparticule. Pour

déterminer les caractéristiques de ces modes de vibration, nous utilisons un ajustement de la réponse temporelle par une somme de sinusoides amorties donnée par l'équation suivante :

$$f(t) = \sum_i A_i \cos\left(\frac{2\pi}{T_i}t + \varphi_i\right) e^{-t/\tau_{inh,i}} + B e^{-t/\tau_{fond}} \quad (4.34)$$

où $A_i, T_i, \tau_{inh,i}, \varphi_i$ correspondent respectivement à l'amplitude, la période, le temps d'amortissement inhomogène et la phase du mode i de vibration acoustique, alors que B et τ_{fond} modélisant un signal d'origine thermique lié à la dissipation de l'énergie vers le milieu environnant [43]. Sur la figure 4. 7, la courbe rouge correspond à un ajustement de la courbe expérimentale avec deux modes de vibration en utilisant l'équation 4.34. Nous obtenons pour le mode de longue période un temps de $T_0^{exp} = 53.8 \text{ ps}$ et pour le deuxième mode, $T_1^{exp} = 25.5 \text{ ps}$. Le premier mode a été associé au mode longitudinal fondamental, il a déjà été observé dans divers nano-systèmes allongés notamment dans des nano-bâtonnets [17, 33]. Le second mode quant à lui, a été associé au premier harmonique du mode longitudinal qui a été observé dans d'autres études sur des nano-objets allongés (nano-bâtonnets, nano-colonnes,...). Par contre, l'amplitude de ce mode est assez importante dans les bipyramides, ce qui le rend visible expérimentalement, contrairement aux nano-bâtonnets.

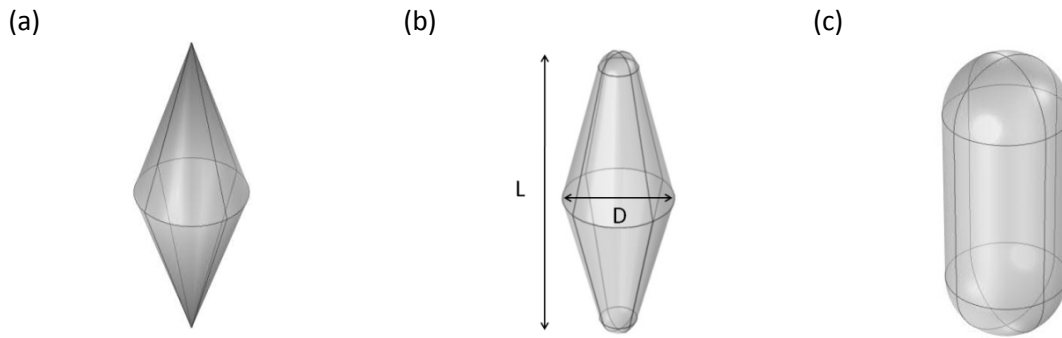


Figure 4. 8 : Représentation des formes de particules utilisées pour les calculs des périodes par une méthode de composition en éléments finis pour un bicône (a), un bicône avec des pointes arrondies de rayon de courbure r (b), et d'un bâtonnet (c).

La mesure de ces deux périodes est en très bon accord avec celles obtenues par des simulations numériques aux éléments finis. En effet, nous trouvons pour le mode fondamental extensionnel une période $T_0^{sim} = 53.4 \text{ ps}$ et pour son harmonique une période $T_1^{sim} = 26.1 \text{ ps}$. Nous avons utilisé comme paramètre les valeurs des constantes élastiques de l'or massif polycristallin (tableau 4.1) et comme morphologie, un bicône avec des pointes arrondies de rayon de courbure $r = 6 \text{ nm}$ (figure 4. 8b). Ces études ont été étendues pour différentes longueurs de bipyramides d'or allant de 49 à 170 nm et diamètres allant de 20 à 40 nm afin d'étudier la dépendance des périodes en fonction des dimensions. La position de la résonance plasmon de surface des bipyramides d'or étant fonction du rapport d'aspect, nous avons dû ajuster la longueur d'onde de sonde entre 750 nm et 950 nm afin d'optimiser le signal pour chaque échantillon. Les résultats ont été reportés sur la figure 4. 9. Pour le mode fondamental représenté par des points noirs, nous observons un comportement pratiquement linéaire en fonction de la longueur de la bipyramide ainsi que pour son harmonique représentée en points rouges. Nous avons également calculé numériquement les périodes pour des nano-bâtonnets (figure 4. 8c et figure 4. 9, tirets) en fonction de la longueur mais avec un diamètre constant ($D = 40 \text{ nm}$) ainsi que sur des bicônes pointus (figure 4. 8a et figure 4. 9, traits pointillés) et des bipyramides

représentées par des bicônes avec des pointes arrondies de rayon de courbure $r = 6 \text{ nm}$ (figure 4. 8b et figure 4. 9, trait plein).

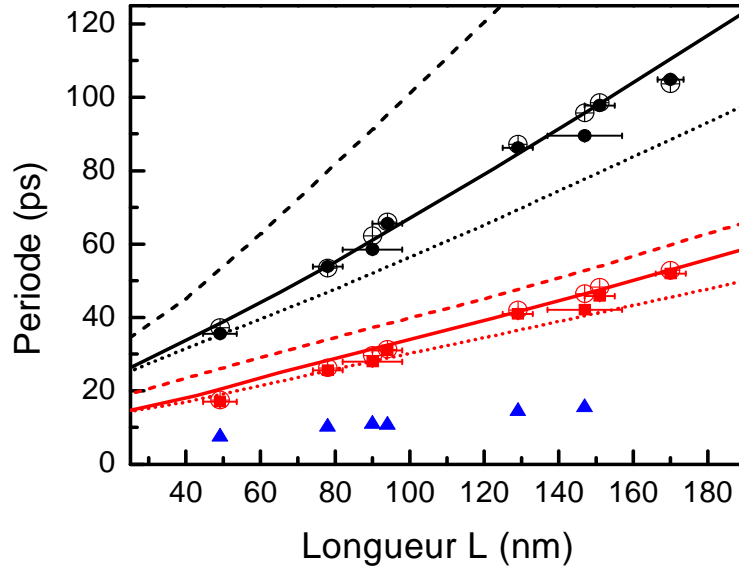


Figure 4. 9 : Périodes des vibrations acoustiques mesurées dans les différents échantillons de bipyramides d'or en fonction de leur longueur. Les points noirs correspondent à la période du mode de vibration longitudinal T_0 , les points rouges correspondent à l'harmonique du mode longitudinal T_1 et les triangles bleus au mode radial T_{rad} . Les lignes noires et rouges correspondent aux périodes calculées par éléments finis des deux modes de vibration longitudinaux pour un bicône d'or avec des pointes de rayon de courbure $r = 6 \text{ nm}$, et un diamètre constant $D = 40 \text{ nm}$. Les tirets et les pointillés correspondent respectivement aux périodes mesurées dans un bâtonnet d'or ($D = 40 \text{ nm}$) et dans un bicône d'or ($D = 40 \text{ nm}$). Les cercles bleus contenant une croix correspondent aux périodes calculées par éléments finis en utilisant les dimensions exactes obtenus par imagerie TEM pour chaque échantillon de bipyramides.

Nous remarquons que pour de petites tailles, les périodes trouvées dans les nano-bipyramides d'or sont proches de celles obtenues dans les bicônes puis se rapprochent des périodes obtenues dans les nano-bâtonnets, ce qui illustre le fait que les bipyramides sont des structures intermédiaires. De ces analyses, nous pouvons extraire des dépendances linéaires entre la période de vibration acoustique et la longueur des bipyramides. Nous obtenons pour le mode fondamental $T_0^{bipy}(ps) = 0.64L$ pour les bipyramides d'or, $T_0^{bic}(ps) = 0.49L$ pour les bicônes et $T_0^{cyl}(ps) = 0.99L$ pour les nano-bâtonnets. Cette loi qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales, permettent d'estimer aisément les périodes de vibration en connaissant seulement les dimensions des bipyramides et inversement. La différence entre la courbe expérimentale et son ajustement, représentée en encart de la figure 4. 7, permet d'observer la présence d'un troisième mode de faible période associé à des vibrations transverses ou radiales. Nous obtenons ainsi une période $T_{rad}^{exp} = 10.1 \text{ ps}$. Ce mode de vibration selon la plus petite dimension a déjà été observé des les nano-prismes [21] (mode d'épaisseur) et les nano-bâtonnets [18]. Nous avons également comparé les résultats expérimentaux à ceux obtenus par les calculs aux éléments finis. Nous trouvons, dans le cas présenté sur la figure 4. 7, une période de $T_{rad}^{sim} = 9.8 \text{ ps}$, en bon accord avec les mesures. Ce mode radial dans le cas de nano-bâtonnets est très présent et facilement observable car il est découplé du mode extensionnel [17, 18]. Ceci n'est pas le cas dans les bipyramides d'or où il apparaît plus faible par rapport aux modes extensionnel fondamental et son harmonique.

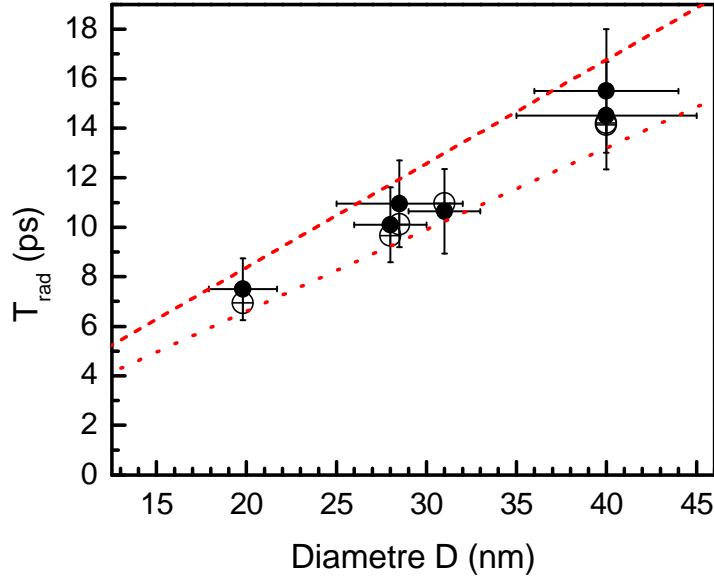


Figure 4. 10 : Les points noirs correspondent aux périodes du mode radial T_{rad} mesurées dans les différents échantillons de bipyramides d'or en fonction du diamètre. Les tirets et les pointillés rouges correspondent respectivement aux périodes mesurées dans un bâtonnet d'or et dans un bicône d'or en fonction du diamètre tout en gardant un rapport d'aspect $L/D = 3$. Les cercles contenant une croix correspondent aux périodes calculées par éléments finis en utilisant les dimensions exactes obtenues par imagerie TEM.

La figure 4. 10 représente la période du mode radial (points noirs) en fonction du diamètre des bipyramides pour chaque échantillon. Nous observons également un comportement linéaire des périodes des vibrations radiales en fonction du diamètre des bipyramides d'or pour $L \gg D$. Les faibles déviations observées entre les points expérimentaux et les modèles sont dues à l'effet de la longueur des bipyramides qui influencent légèrement le mode radial. Nous avons également calculé la période du mode radial pour les nano-colonnes (tirets) et les bicônes (pointillés) en gardant un rapport d'aspect égal à 3. Nous observons que les mesures dans les bipyramides sont comprises entre les nano-bâtonnets et les bicônes. Toutefois, nous avons utilisé un seul mode radial pour ajuster ces vibrations résiduelles, mais des expériences plus fines (sur des particules uniques et/ou avec un meilleur signal à bruit) pourraient révéler des caractéristiques vibratoires plus complexes. En effet, des modes radiaux hybrides ont été observés dans des nano-fils d'or uniques suspendus [45]. Par conséquent, il serait intéressant d'étudier la présence de ces modes qui pourrait également exister dans ce type de nano-systèmes à symétrie transverse complexe (forme pentagonale).

Nous notons par contre de faibles différences entre les mesures expérimentales et les résultats numériques qui peuvent être causées par l'influence du rayon de courbure des bipyramides sur les modes de vibration (figure 4. 8). Effectivement, sur la figure 4. 11 où est présentée l'évolution des périodes de vibration acoustiques du mode fondamental et de son harmonique pour une taille donnée en fonction du rayon de courbure des pointes, nous observons une augmentation des périodes de vibration lorsque r augmente, la limite supérieure étant celle du bâtonnet ou $r = D$. Ceci est également observé pour le rapport entre la période du mode fondamentale et son harmonique, T_0/T_1 . Ceci nous donne une bonne information concernant la forme de la pointe. La détermination du rapport de ces deux périodes nous permet d'estimer le rayon de courbure de la pointe. Nous obtenons des rayons de courbures pour la majorité des bipyramides étudiées compris entre $r = 5.4 \text{ nm}$ et $r = 6 \text{ nm}$, ce qui est conforme aux observations obtenues par imagerie TEM.

L'étude optique de ces objets est une méthode complémentaire à l'imagerie TEM, car elle peut être utilisée comme méthode alternative pour déterminer certaines propriétés morphologiques.

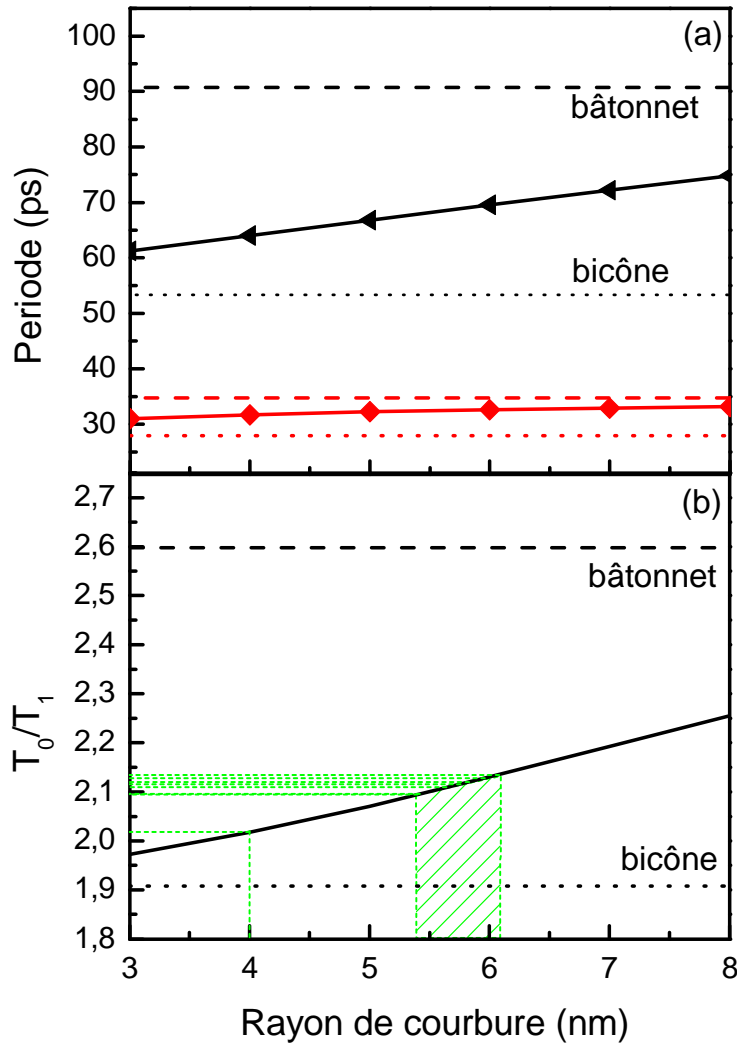


Figure 4. 11 : (a) Evolution des périodes de vibration acoustiques calculées pour le modes longitudinal fondamental (noir) et son harmonique (rouge) en fonction du rayon de courbure des pointes pour une même taille de bipyramide. Les tirets et les pointillés correspondent respectivement aux modes calculés pour un bâtonnet et un bicône. (b) Evolution du rapport T_0/T_1 en fonction du rayon de courbure. Les lignes en traits tirets et pointillés correspondent respectivement aux rapports T_0/T_1 calculés pour un bâtonnet et un bicône. Les traits tiretés verts horizontaux représentent les valeurs expérimentales qui permettent d'estimer le rayon de courbure.

II.1.2 Etude de l'amortissement du mode fondamental longitudinal

Nous avons étudié un autre aspect des modes de vibration : le temps d'amortissement du mode fondamental τ_0 . Nous avons mesuré ce temps en utilisant l'équation 4.34 pour plusieurs échantillons en fonction de leur taille. Il contient un terme d'amortissement intrinsèque à la particule que l'on notera τ_0^h et un terme décrivant les contributions inhomogènes τ_0^* , causées par la distribution en taille des bipyramides d'or. Afin de se débarrasser des contributions inhomogènes, nous effectuons une analyse numérique qui prend en compte la dispersion en taille des échantillons. Cette méthode est valable pour des échantillons dont la dispersion en taille est inférieure à 5 %. Dans ce cas, nous supposons que la période de vibration acoustique dépend linéairement de la longueur des

bipyramides, ceci nous permet de définir l'écart-type de la période de vibration σ_T à partir de l'écart-type de la longueur σ_L : $(\sigma_T/T = \sigma_L/L)$. Nous pouvons alors estimer le temps d'amortissement inhomogène donné par la relation, $\tau_0^* = T_0^2/\pi\sqrt{2}\sigma_T$ [33]. Le temps d'amortissement homogène τ_i^h , est alors déterminé en ajustant les courbes expérimentales avec la relation suivante [33, 46]:

$$f(t) = A_0 \cos\left(\frac{2\pi}{T_0}t + \varphi_0\right) e^{(-t/\tau_{h,0})} e^{-(t/\tau_0^*)^2} + B e^{-t/\tau_{fond}} \quad (4.35)$$

Une fois que le temps $\tau_{h,0}$ pour le mode de vibration est déterminé, nous pouvons alors calculer le facteur de qualité $Q = \pi \tau_{h,0}/T_0$. Nous obtenons pour le mode fondamental longitudinal un facteur de qualité $Q = 18 \pm 4$ qui est indépendant de la longueur des bipyramides (figure 4. 12).

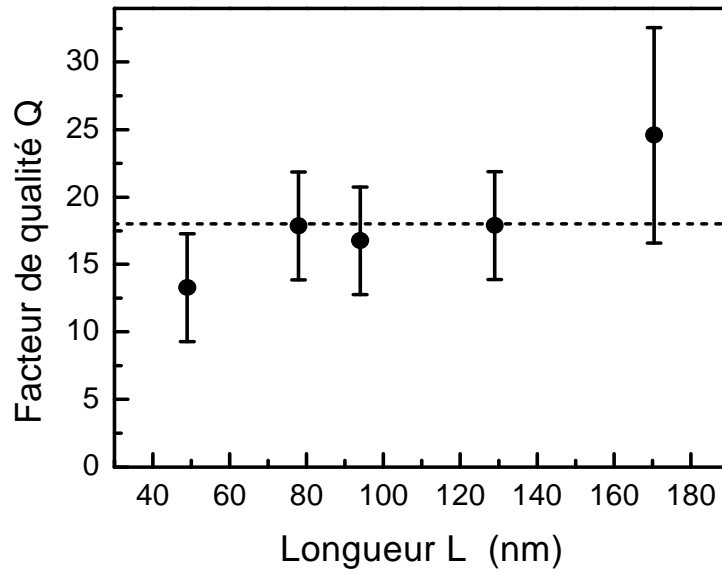


Figure 4. 12 : Evolution du facteur de qualité (Q) du mode fondamental longitudinal en fonction de la longueur des bipyramides d'or. Les pointillés correspondent à la moyenne des valeurs.

Ce résultat est en bon accord avec les études précédentes réalisées sur les mêmes types de particules [42]. Cette valeur est semblable au facteur de qualité mesuré sur des nano-bâtonnets individuels ($Q = 28$ [18]) et dans des nano-fils individuels ($Q = 26$ [45]). Par ailleurs, l'effet de l'environnement peut se faire ressentir dans la valeur de Q . Des calculs analytiques et des simulations numériques ont permis de déterminer la contribution de l'environnement fluide ($Q_{env} \sim 40$ dans de l'eau), et de déduire le facteur de qualité intrinsèque Q_{int} [45]. Nous avons ainsi évalué approximativement Q_{int} à 30 pour ces bipyramides d'or en accord avec cette précédente étude. Cette valeur est inférieure à celle déterminée dans les nano-bâtonnets uniques piégés où $Q_{int} \approx 40$ [18]. Le résultat trouvé dans les bipyramides est donc plus faible, ce qui peut s'expliquer par leur forme atypique et le fait qu'elles présentent une structure cristalline complexe avec des défauts internes qui interviennent dans les mécanismes d'amortissement intrinsèques.

II.1.3 Etude de l'amplitude des modes de vibration

Nous avons ensuite étudié les amplitudes des vibration acoustiques du mode fondamental longitudinal, de son premier harmonique et du mode radial. L'amplitude de ces modes étant dépendante de la longueur d'onde de sonde, nous avons fait en sorte de se placer du côté infrarouge

de la résonance plasmon de surface au niveau du point d'inflexion afin de pouvoir comparer leurs évolutions relatives [18]. Nous avons ainsi extrait l'amplitude des modes de vibration en ajustant les courbes expérimentales (équation 4.34) avec trois modes de vibration (A_0 pour le mode fondamental longitudinal, A_1 pour son harmonique et A_{rad} pour le mode radial). Nous observons des rapports d'amplitudes entre les modes de vibration très proches pour les différents échantillons de bipyramides d'or. Nous obtenons en moyenne $A_1/A_0 = 0.25$, $A_{rad}/A_0 = 0.094$ et $A_{rad}/A_1 = 0.37$. Nous constatons une domination des modes de vibration extensionnels (fondamental et harmonique) sur le mode radial.

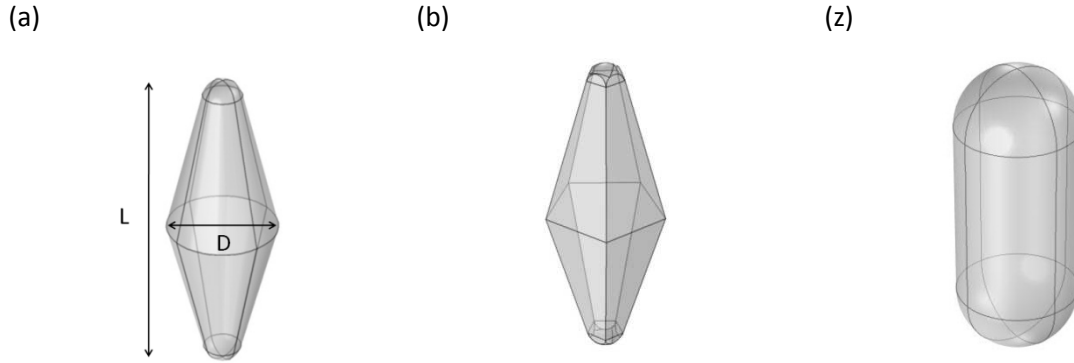


Figure 4. 13 : Représentation des formes des particules utilisées pour les calculs des amplitudes de vibration par éléments finis d'un bicône (a) et d'une bipyramide à base pentagonale (b) d'une longueur $L = 78 \text{ nm}$, de diamètre $D = 28 \text{ nm}$ et d'un rayon de courbure au niveau des pointes $r = 5 \text{ nm}$ et d'un bâtonnet (c) .

Dans les nano-bâtonnets, des mesures ont montré que le mode radial est aussi fort que le mode longitudinal fondamental, alors que le mode longitudinal harmonique est très faible [18]. Ces différences sont dues à la forme des particules qui favorise certains modes de vibration par rapport à d'autres. Cependant, l'amplitude réelle du déplacement de ces modes de vibration est difficile à estimer. En effet, deux mécanismes interviennent dans nos mesures d'amplitudes : le mécanisme d'excitation et le mécanisme de détection qui dépend de la position de la longueur d'onde du faisceau de sonde par rapport à la résonance plasmon de surface [34]. Néanmoins, nous pouvons estimer l'amplitude d'excitation du mode i numériquement par des simulations par éléments finis en calculant, grâce au produit scalaire défini par l'équation (4.10), la projection du champ de déplacement (X, Y, Z) correspondant à la condition initiale (dilatation isotrope) sur le mode propre i dont le champ de déplacement s'écrit (u_i, v_i, w_i) :

$$A_i^{exc} = \frac{\iiint \rho(u_i * X + v_i * Y + w_i * Z) dV}{\sqrt{\iiint \rho(u_i * u_i + v_i * v_i + w_i * w_i) dV} \sqrt{\iiint \rho(X * X + Y * Y + Z * Z) dV}} \quad (4.36)$$

Nous comparerons donc des rapports d'amplitude issus de nos mesures à des rapports d'amplitude d'excitation en considérant que le mécanisme de détection influence peu nos mesures puisque nous avons minimisé son impact en choisissant méticuleusement la longueur d'onde de sonde. Nous avons utilisé deux morphologies pour modéliser les bipyramides d'or : un bicône et une bipyramide à base pentagonale afin de mieux représenter la forme réelle de ces nano-objets (figure 4. 13). Les spectres des amplitudes calculées sont présentés sur la figure 4. 14 pour ces deux morphologies. Nous observons que la différence de forme entre la section pentagonale et circulaire n'influe que très peu sur la valeur des périodes et des amplitudes des vibrations acoustiques des modes longitudinaux mais affecte fortement les caractéristiques du mode radial. En effet, nous observons

une amplitude beaucoup plus faible pour le mode radial lorsque la base est pentagonale. Les rapports d'amplitudes des différents modes de vibration pour différentes formes étudiées sont présentés dans le tableau 4.2.

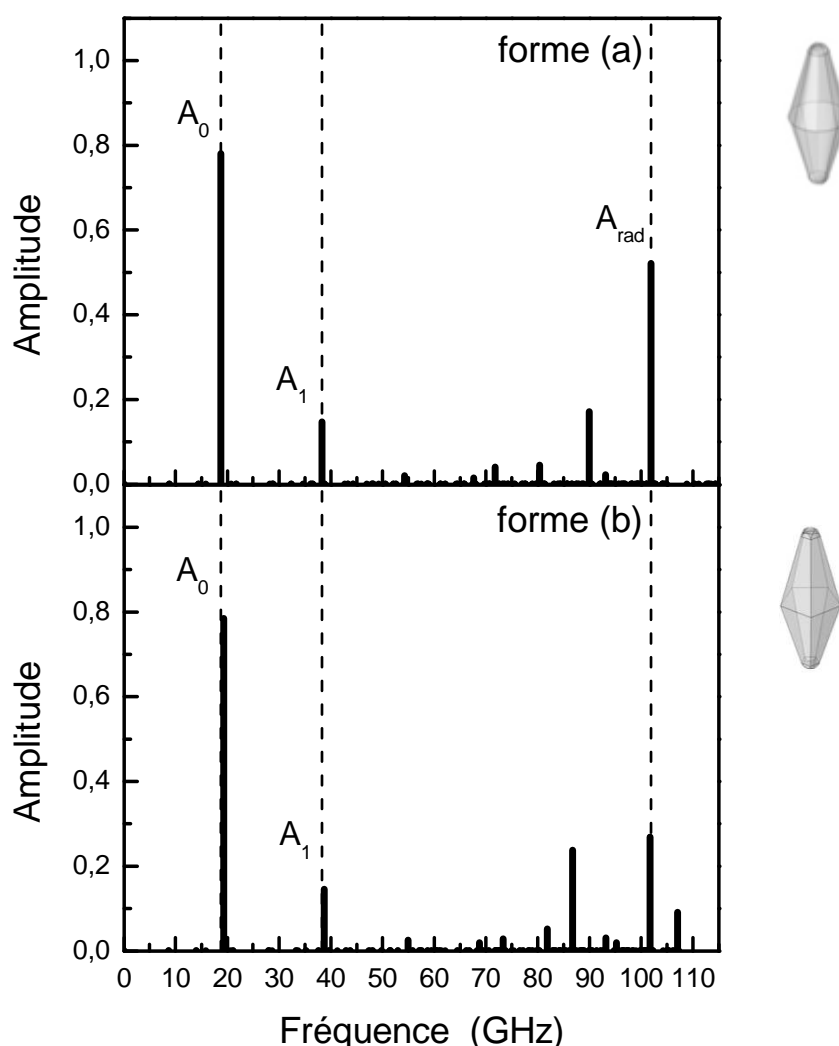


Figure 4. 14 : Spectres d'amplitudes d'excitation des modes de vibration acoustiques calculées par éléments finis pour un bicône d'or (a) et une bipyramide d'or à base pentagonale (b).

Nous remarquons que la forme de l'objet influe fortement sur les modes de vibration. Effectivement pour une forme bipyramidale, l'amplitude de l'harmonique ramenée au fondamental est assez importante alors que dans un bâtonnet, elle est relativement faible. Concernant le mode radial, nous observons, lorsque la section est circulaire, que l'amplitude est forte contrairement au cas d'une section pentagonale où l'amplitude est deux fois plus faible. Nous observons que les valeurs du rapport A_1/A_0 obtenues numériquement ($A_1/A_0 = 0.188$) sont proches de celles obtenues expérimentalement ($A_1/A_0 = 0.25$). Concernant le mode radial, les simulations surestiment l'amplitude par rapport aux résultats expérimentaux. Ceci peut s'expliquer par le mécanisme de détection qui peut favoriser un mode de vibration sur un autre et présenter de plus une dépendance à la longueur d'onde de sonde.

Cet effet a pu être estimé dans le cas de particules sphériques (cœur-coquille) où il a été montré qu'il pouvait être important car dépendant du champ de déplacement et du changement de volume

(section I.4) [28, 34, 47]. Dans le cas des bipyramides d'or, les modes extensionnels et radial ont des domaines de déplacement très différents qui affectent par conséquent la sensibilité de la détection de ces modes de vibration. De plus, avec la mise en évidence de la forte sensibilité de la forme de la section de la particule sur l'amplitude d'excitation du mode radial, nous pouvons nous demander si une description plus fine de son profil transverse complexe (section transverse inclinée) permettrait de réduire l'amplitude du mode radial [48, 49].


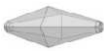

Forme	(A_1/A_0)	(A_{rad}/A_0)
(a) 	0.188	0.668
(b) 	0.186	0.342
(z) bâtonnet 	0.058	0.684

Tableau 4. 2 : Rapports des amplitudes d'excitation des modes de vibration acoustiques pour un bicône d'or, une bipyramide d'or à base pentagonale et un bâtonnet d'or. Les dimensions sont $L = 78 \text{ nm}$, $D = 28 \text{ nm}$ et $r = 5 \text{ nm}$

II.2 Etude résolue en temps des vibrations acoustiques de bipyramides d'or recouvertes d'argent

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'évolution des périodes et des amplitudes des vibrations acoustiques de bipyramides d'or en fonction de la quantité d'argent déposée en surface afin d'étudier la sensibilité de notre dispositif expérimental à la détection de faibles dépôts métalliques sur un nano-système en vue d'applications dans le domaine des nano-balances.

II.2.1 Evolution des modes de vibration en fonction de l'argent déposé

Après avoir étudié les périodes des modes de vibration longitudinaux et radiaux des bipyramides d'or en fonction de leurs dimensions, nous nous sommes intéressés à l'évolution des périodes de vibration des deux modes extensionnels en fonction du dépôt d'argent sur nos bipyramides d'or préalablement caractérisées. La figure 4. 15 représente les changements de transmission $\Delta T/T$ mesurés dans des bipyramides d'or de longueur $L = 78 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 28 \text{ nm}$ (courbe noire), et dans trois échantillons de type cœur-coquille CS (constitués de ces bipyramides, en faisant varier la quantité d'argent déposée). Ces trois nano-systèmes bimétalliques cœur-coquille (CS (a) rouge, CS (b) vert et CS (c) bleu) correspondent respectivement à une injection de 0.25, 0.5 et 1 mL de solution de 1 mM AgNO_3 dans la solution de bipyramides pures formant le cœur lors de la synthèse. Nous remarquons qu'aux temps courts, la forme temporelle des oscillations est fortement modifiée, traduisant principalement une modification des amplitudes de vibration des modes de courte période. Nous traiterons cet aspect plus loin dans ce chapitre. Sur une échelle de temps plus longue, nous observons un déphasage des oscillations principalement dû au mode fondamental longitudinal. Ceci est flagrant entre la courbe correspondant à l'échantillon CS (c) (où le dépôt d'argent est le plus important) et celle représentant le signal mesuré dans l'échantillon de bipyramide d'or pure.

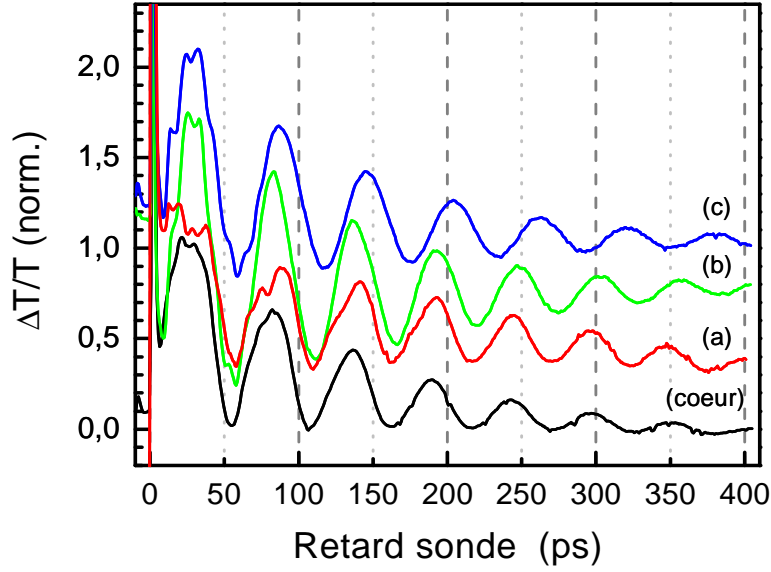


Figure 4. 15 : Variations de transmission $\Delta T/T$ obtenues avec des bipyramides d'or seul (cœur) de longueur 78 nm et de diamètre 28 nm (courbe noire) et de trois échantillons cœur-coquille Au@Ag basés sur un même cœur (CS (a) courbe rouge, CS (b) courbe verte et CS (c) courbe bleue) avec un dépôt croissant. Les courbes colorées ont été arbitrairement traduites pour des raisons de visibilité.

Sur la figure 4. 16 sont présentées les différentes valeurs des périodes de vibration obtenues sur les différents échantillons cœur-coquille issus de plusieurs bipyramides d'or pur. Les périodes sont normalisées par rapport à celles obtenus dans leur cœur respectif afin de pouvoir les comparer. Nous observons une évolution non triviale du mode fondamental et de son harmonique en fonction du dépôt d'argent. Nous remarquons, pour de faibles dépôts d'argent, une diminution de la période de vibration du mode fondamental pouvant atteindre 5%, puis une remontée rapide de celle-ci lorsque la quantité d'argent déposée augmente. En ce qui concerne l'harmonique du mode longitudinal, nous observons également une diminution de sa période pouvant atteindre 8% puis une augmentation plus lente lorsque la quantité d'argent déposée augmente. Nous notons de plus que l'évolution de ces deux modes de vibration n'est pas identique. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que le dépôt d'argent se dépose principalement sur les facettes des bipyramides et plus faiblement au niveau des pointes et du plan équatoriale [48, 49]. La morphologie de ces objets se trouve ainsi modifiée et affecte différemment les deux modes de vibration.

Afin d'interpréter ces résultats, nous avons effectué des simulations numériques par éléments finis de ces modes de vibration en fonction du dépôt d'argent. Nous avons utilisé un bicône d'or pour modéliser la bipyramide d'or dans le but de simplifier les calculs numériques. Concernant l'évolution du dépôt d'argent sur ce bicône, nous avons utilisé une forme ellipsoïdale (figure 4. 17) afin de quantifier les paramètres caractérisant l'évolution de ces modes de vibration en fonction de la coquille d'argent ou le diamètre de la bipyramide cœur-coquille est décrite :

$$\rho(z) = \left(e_2 + \frac{D}{2}\right) \left(1 - \left(\frac{z}{\frac{L}{2} + e_1}\right)^\gamma\right)^{1/\gamma} \quad (4.37)$$

où L correspond à la longueur du bicône, D au diamètre, e_1 et e_2 correspondent respectivement à l'épaisseur de la coquille d'argent au niveau de la pointe et au niveau de la base du bicône et γ est un

paramètre de forme supérieur à 1. Lorsqu'il vaut 1, nous obtenons un bicône d'argent de plus grande taille que le bicône d'or si $e_1 > 0$ et $e_2 > 0$, et lorsqu'il vaut 2, nous obtenons une coquille de forme elliptique. Pour $\gamma > 2$, nous obtenons des formes se rapprochant d'une coquille cylindrique.

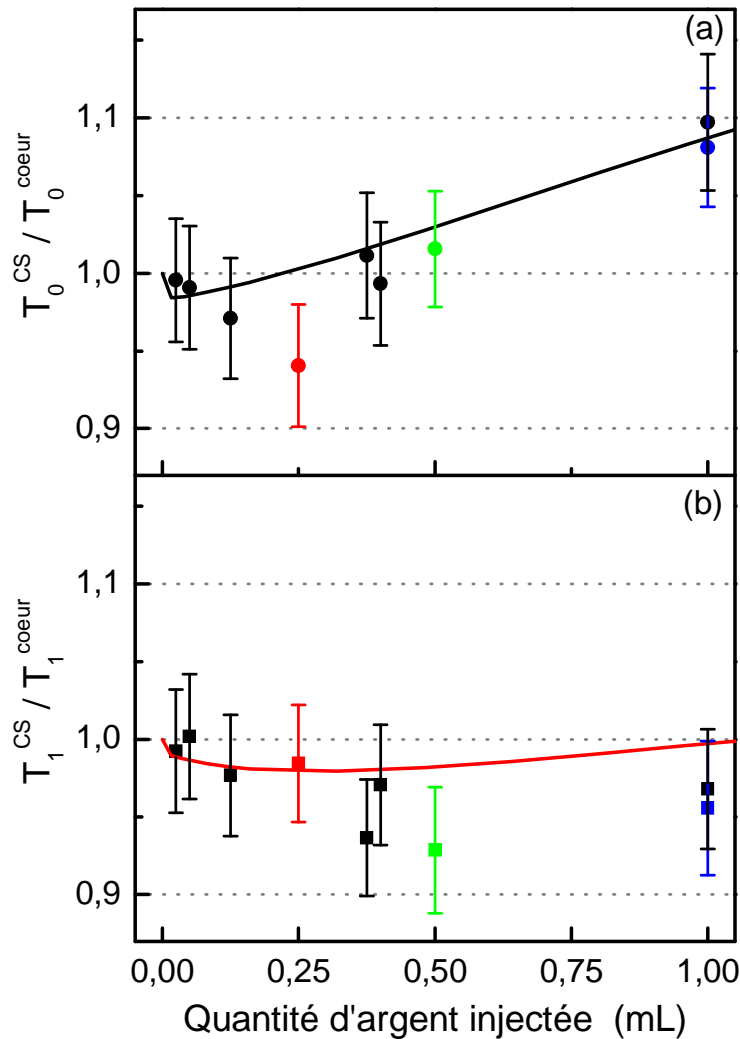


Figure 4. 16 : Mesure des périodes de vibration acoustiques (T^{CS}) du mode fondamental (a) et de son harmonique (b) du mode longitudinal dans les différents échantillons cœur-coquille normalisées au cœur correspondant ($T^{cœur}$) en fonction de la quantité d'argent injectée lors de la synthèse. Les trois échantillons CS (a), CS (b) et CS (c) sont représentés respectivement en rouge, vert et bleu. Les points et carrés noirs représentent des mesures faites sur d'autres échantillons issus d'autres cœurs de bipyramides d'or. Les lignes noire et rouge représentent l'évolution du mode fondamental et de son harmonique normalisées aux périodes du cœur en fonction du paramètre de forme γ calculées (équation 4. 37) avec un cœur modélisé par un bicône d'or et en calibrant le paramètre γ avec un volume d'argent injecté équivalent $V_{eq}(\gamma) = (\gamma - 1)/0.6$.

Dans notre modélisation, nous avons utilisé un bicône d'or de longueur $L = 100 \text{ nm}$, de diamètre $D = 30 \text{ nm}$ et en utilisant les constantes élastiques de l'or massif polycristallin (tableau 4. 1) et pour la coquille d'argent, nous avons utilisé également les constantes élastiques de l'argent massif (tableau 4. 1). Les paramètres $e_1 = 0.5 \text{ nm}$ et $e_2 = 1 \text{ nm}$ sont estimés à partir des images TEM. Nous observons sur la figure 4. 18 une baisse de la période de vibration du mode fondamental lorsque $1 < \gamma < 1.015$ puis une forte augmentation à partir de $\gamma > 1.02$. La période devient ensuite supérieure à celle du bicône d'or pur à partir de $\gamma > 1.2$. En ce qui concerne l'harmonique, la période

de vibration calculée diminue pour $1 < \gamma < 1.2$ puis augmente faiblement pour devenir supérieure à celle du bicône pour $\gamma > 1.7$.

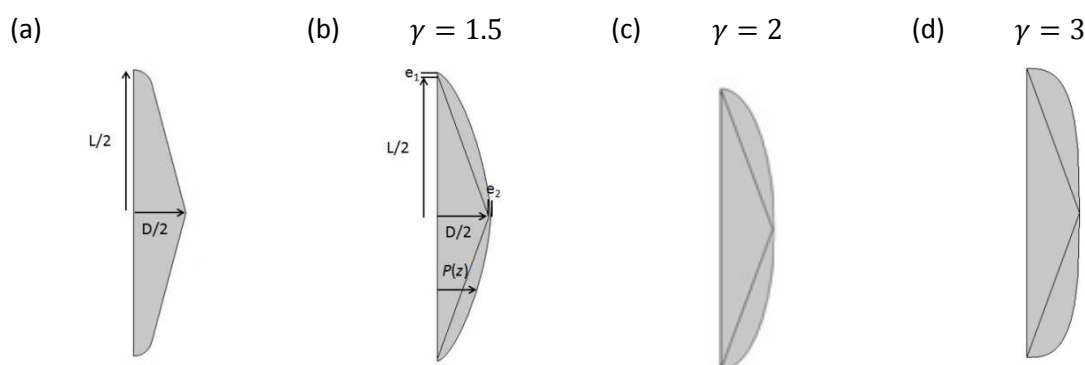


Figure 4. 17 : Géométrie transverse des particules utilisées pour les simulations numériques par éléments finis en 2D axisymétrique. De gauche à droite : un bicône d'or avec la pointe arrondie (rayon de courbure r), un bicône ($r = 0$ nm) entouré d'une coquille en utilisant un paramètre de forme $\gamma = 1.5$ et $\gamma = 2$ tirée de l'équation 4.37. Les paramètres e_1 et e_2 décrivent l'épaisseur de la coquille au niveau de la pointe et de la base respectivement.

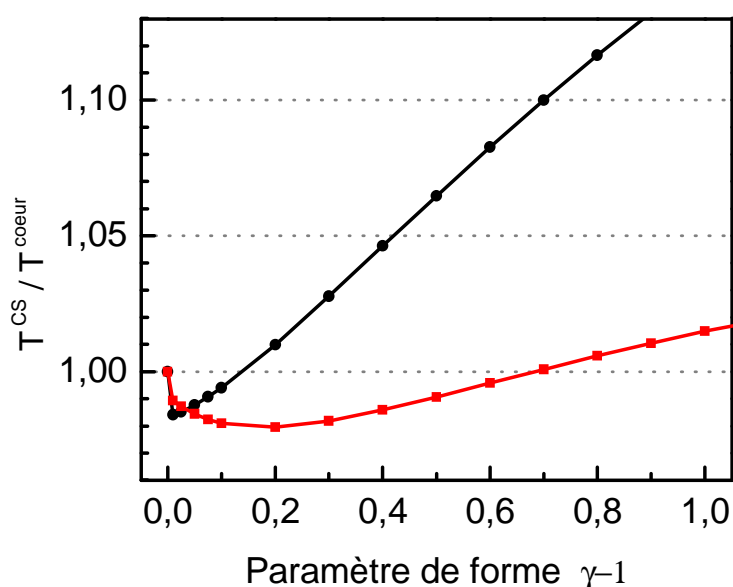


Figure 4. 18 : Evolution des périodes du mode fondamental et de son harmonique normalisées aux périodes du cœur en fonction du paramètre de forme γ (équation 4. 37) avec un cœur modélisé par un bicône d'or.

L'évolution complexe des périodes de vibration acoustiques des particules bimétalliques en fonction du paramètre γ est une conséquence de l'effet de la géométrie du dépôt d'argent sur la période de vibration du bicône d'or. Sur la figure 4. 19 sont représentées les périodes T_0 et T_1 calculées pour des cœur-coquille or-argent (déjà présentés en rouge et noir sur les figures 4.16 et 4.18) ainsi que les périodes d'objets ayant la même forme mais d'or pur (en vert) ou d'argent pur (en gris). Nous remarquons que les nano-systèmes cœur-coquille Au@Ag ont un comportement similaire à celui des particules pures. Les périodes de vibration augmentent en fonction de γ , ce qui traduit une augmentation de la taille et donc de la masse de la particule. Les particules d'argent ont des périodes de vibration acoustiques plus faibles que les particules d'or, ce qui s'explique par les différences de leurs paramètres élastiques. Le calcul des périodes Au-Ag donnent donc des résultats intermédiaires entre les deux cas monométalliques. Par contre, la diminution des périodes pour une faible épaisseur

de coquille d'argent est due à une modification des constantes élastiques effectives de l'ensemble de la particule suite à la présence d'argent sur le cœur d'or. Ce phénomène a également été observé dans des nano-bâtonnet Au@Pd [27] où le palladium, pour un faible dépôt, induit une réduction de la période de vibration du mode longitudinal. L'augmentation des périodes de vibration pour un dépôt plus important s'explique naturellement par l'augmentation de la masse de la particule. Nous notons que pour un dépôt important d'argent, la période de vibration se rapproche rapidement de la période calculée de la particule d'argent pure.

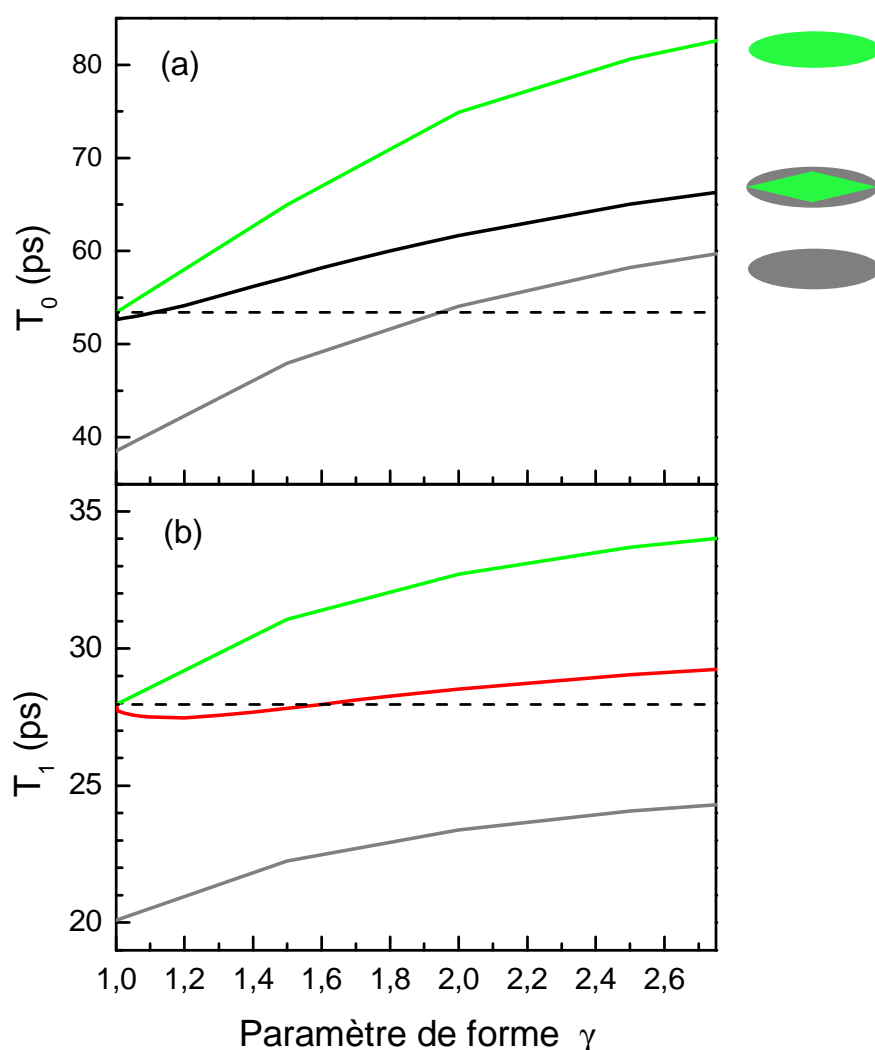


Figure 4. 19 : Calcul par éléments finis des périodes du mode fondamental extensionnel (a) et de son harmonique (b) pour un cœur-coquille Au@Ag (courbe noire et rouge), d'or pur (courbe verte) et d'argent pur (courbe grise) en fonction du paramètre γ . Traits pointillés : période mesurée dans le cœur pour un bicône d'or de dimension $L = 100 \text{ nm}$ et $D = 30 \text{ nm}$

Afin de comparer les résultats numériques avec les résultats expérimentaux (figure 4. 16), nous avons établi une relation linéaire semi-empirique entre la quantité d'argent injecté et le paramètre γ en définissant un volume équivalent par la relation $V_{eq}(\gamma) = (\gamma - 1)/0.6$ où $\gamma = 1$ correspond à un volume équivalent $V_{eq} = 0 \text{ mL}$ et $\gamma = 1.6$ à un volume équivalent $V_{eq} = 1 \text{ mL}$ de solution d'ions d'argent injectés. Ce paramétrage est utilisé pour pouvoir superposer les valeurs calculées et expérimentales (figure 4. 16). Il permet d'obtenir un bon accord avec les résultats expérimentaux et génère une forme quasi-ellipsoïdale qui est en bon accord avec l'imagerie TEM (chapitre 2, section

II.2 figure 2. 9c). Nous observons tout de même des différences au niveau du mode fondamental pour les faibles épaisseurs de coquille. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait qu'à faible γ , les paramètres e_1 et e_2 deviennent prépondérant et la géométrie générée ne représente pas idéalement la nanostructure réelle. A ce niveau de détail, une modélisation tridimensionnelle au cas par cas serait nécessaire pour améliorer l'accord entre les résultats expérimentaux et le modèle.

II.2.2 Evolution des amplitudes de vibration en fonction de l'argent déposé

Nous avons ensuite étudié un autre aspect de l'effet du dépôt d'argent sur ces bipyramides d'or : l'évolution des amplitudes des modes de vibration longitudinaux et du mode radial. En effet, nous observons aux temps courts sur la figure 4. 15 une forte modification de l'allure temporelle des oscillations acoustiques traduisant une modification des amplitudes de vibration des modes de courte période.

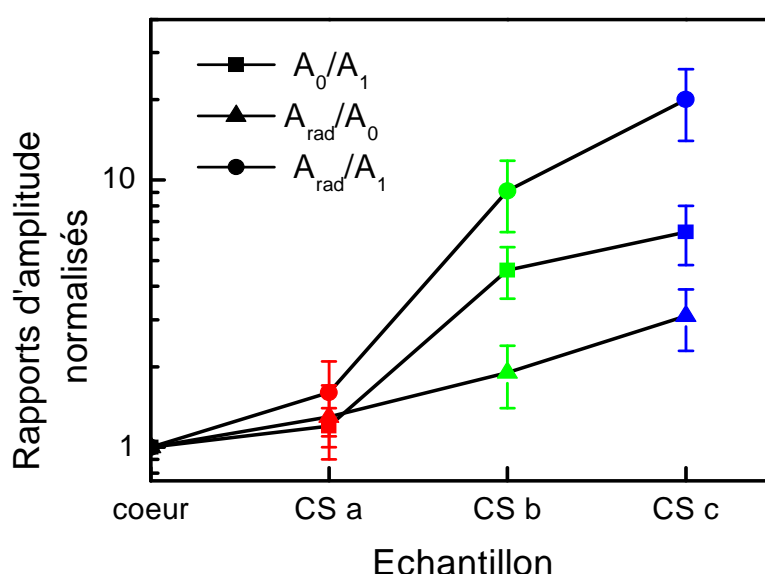


Figure 4. 20 : Rapports d'amplitudes mesurés sur les bipyramides cœur-coquille CS (a), CS (b) et CS (c) normalisés aux rapports mesurés dans les bipyramides cœurs. Les valeurs des amplitudes sont obtenues en utilisant l'équation 4. 34. Les carrés correspondent au rapport A_0/A_1 , les triangles au rapport A_{rad}/A_0 et les cercles au rapport A_{rad}/A_1

Pour étudier ces modifications en ajustant les signaux avec l'équation 4. 34, nous déterminons les amplitudes des différents modes de vibration (A_0 , A_1 , A_{rad}) dans les différents échantillons cœur-coquille. Ensuite, pour étudier les évolutions de ces amplitudes en fonction du dépôt d'argent, nous calculons les rapports $(A_{rad}/A_0)^{CS}$, $(A_1/A_0)^{CS}$ et $(A_{rad}/A_1)^{CS}$ que nous normalisons ensuite par rapport à ceux mesurés dans les bipyramides d'or. Les résultats sont présentés sur la figure 4. 20 et dans le tableau 4.3 pour un lot composé d'un échantillon de bipyramides d'or et trois de type cœur-coquille CS (a), CS (b), CS (c) ayant des dépôts d'argent différents. Nous observons que le rapport A_0/A_1 normalisé augmente au fur et à mesure que l'argent est déposé jusqu'à un facteur de 6.4 (échantillon CS c). Ceci traduit une forte diminution de l'amplitude de l'harmonique du mode longitudinal par rapport au mode fondamental lorsque l'argent est déposé. Ceci est également observé pour le rapport A_{rad}/A_1 normalisé pour ce même échantillon où nous mesurons une augmentation d'un facteur 20, dû à la forte extinction de l'amplitude du mode harmonique

longitudinal A_1 . Nous remarquons de plus une augmentation du rapport A_{rad}/A_0 montrant une augmentation de l'amplitude du mode radial lorsque le dépôt d'argent croît.

	(A_1/A_0)	(A_{rad}/A_0)	(A_{rad}/A_1)	$\frac{(A_0/A_1)^{CS}}{(A_0/A_1)^{coeur}}$	$\frac{(A_{rad}/A_0)^{CS}}{(A_{rad}/A_0)^{coeur}}$	$\frac{(A_{rad}/A_1)^{CS}}{(A_{rad}/A_1)^{coeur}}$
Coeur	0.25 ± 0.03	0.094 ± 0.015	0.37 ± 0.06	1	1	1
CS a	0.21 ± 0.03	0.12 ± 0.02	0.59 ± 0.08	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.4	1.6 ± 0.5
CS b	0.054 ± 0.006	0.18 ± 0.02	3.37 ± 0.47	4.6 ± 1.0	1.9 ± 0.5	9.1 ± 2.7
CS c	0.039 ± 0.006	0.29 ± 0.03	7.4 ± 1.2	6.4 ± 1.6	3.1 ± 0.8	20 ± 6

Tableau 4. 3 : Rapports d'amplitudes mesurés dans les échantillons de bipyramides d'or pures et cœur-coquilles CS (a), CS (b) et CS (c) et rapports normalisés sur la valeur mesurée dans le cœur.

Pour interpréter ce comportement, nous avons effectué des simulations numériques par éléments finis. Nous avons modélisé différentes formes géométriques de coquilles (bâtonnets ou ellipsoïdes) afin de mesurer l'impact de la forme sur l'amplitude des modes de vibration. Comme nous l'avons vu précédemment (tableau 4.2), la géométrie influe fortement sur les amplitudes d'excitation des modes de vibration. Afin de refléter au mieux la forme des bipyramides d'or, nous avons simulé les vibrations avec une forme ayant une base pentagonale de longueur $L = 78 \text{ nm}$, un diamètre équivalent D de 28 nm et une pointe arrondie de rayon de courbure, $r = 5 \text{ nm}$.

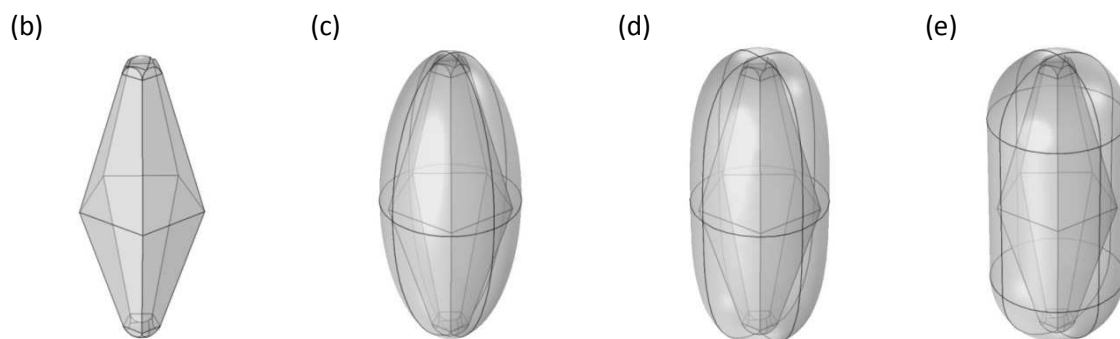


Figure 4. 21 : Morphologie utilisée pour les calculs par éléments finis des amplitudes des modes de vibration : (b) bipyramide d'or à base pentagonale ($L = 78 \text{ nm}$, $D = 28 \text{ nm}$ et $r=5 \text{ nm}$) sur lesquelles les cœur-coquille suivants sont construits, (c) une coquille de forme ellipsoïdale $\gamma = 2$, (d) cœur-coquille avec $\gamma = 3$, (e) coquille de forme cylindrique arrondie aux extrémités.

Pour simuler la coquille d'argent, nous avons utilisé une forme ellipsoïdale pour traduire préférentiellement un dépôt d'argent au niveau des facettes. Pour cela, nous utilisons le paramètre $\gamma = 2$ (équation 4.37) avec les valeurs $e_1 = 0.5 \text{ nm}$ et $e_2 = 3 \text{ nm}$ pour traduire le faible dépôt d'argent aux pointes et au niveau du plan équatorial. Les résultats obtenus montrent une augmentation du rapport normalisé A_0/A_1 de 1.04 et de 2.45 pour le rapport A_{rad}/A_0 normalisé. L'utilisation de cette géométrie nous permet de prédire correctement l'augmentation de l'amplitude du mode radial obtenue expérimentalement mais échoue à prédire l'évolution du rapport A_0/A_1 qui augmente fortement expérimentalement. En prenant $\gamma = 3$, nous observons un arrondissement de la coquille au niveau des pointes, entraînant une baisse plus importante de l'amplitude de

l'harmonique du mode longitudinal avec un rapport A_0/A_1 normalisé de 1.62. Cependant, nous obtenons une amplitude du mode radial plus faible que précédemment avec un A_{rad}/A_1 normalisé égal à 1.89.

En prenant le cas extrême avec une coquille de forme cylindrique et deux sphères aux extrémités, nous obtenons une extinction bien plus importante pour l'harmonique avec un rapport $A_0/A_1 = 0.066$ quasiment identique à la valeur calculée pour un bâtonnet d'or et similaire à celle obtenue expérimentalement, $A_0/A_1 = 0.059$. Par contre, pour le mode radial, l'augmentation est moins importante que pour la cas $\gamma = 3$.

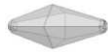






Forme de la coquille (base pentagonale)	$(A_1/A_0)^{CS}$	$\frac{(A_0/A_1)^{CS}}{(A_0/A_1)^{coeur}}$	$(A_{rad}/A_0)^{CS}$	$\frac{(A_{rad}/A_0)^{CS}}{(A_{rad}/A_0)^{coeur}}$
(b) $D = 28 \text{ nm}$ 	0.186	1	0.342	1
(c) $\gamma=2$ $(D + 2e_2) = 34\text{nm}$ 	0.181	1.04	0.838	2.45
(c1) $\gamma=2.5$ $(D + 2e_2) = 34\text{nm}$ 	0.139	1.34	0.720	2.1
(d) $\gamma=3$ $(D + 2e_2) = 34\text{nm}$ 	0.115	1.62	0.646	1.89
(d1) $\gamma=3$ $(D + 2e_2) = 32\text{nm}$ 	0.122	1.52	0.503	1.47
(d2) $\gamma=3$ $(D + 2e_2) = 36\text{nm}$ 	0.107	1.73	0.647	1.90
(e) bâtonnet $(D + 2e_2) = 34\text{nm}$ 	0.066	2.8	0.613	1.79

Tableau 4. 4 : Rapports des amplitudes d'excitations calculés par éléments finis pour une bipyramide d'or à base pentagonale (b) avec $D = 28 \text{ nm}$, trois bipyramides de type cœur-coquille constituées à partir de cette dernière avec une coquille de forme ellipsoïdale d'épaisseur $e_2 = 3$ au niveau de la base pentagonale en variant le paramètre $\gamma = 2, \gamma = 2.5$ et $\gamma = 3$ (c, c1 et d), deux autres avec $\gamma = 3$ et $e_2 = 2$ et 4 (d1 et d2) et une dernière avec une coquille de forme cylindrique (e).

En jouant sur le paramètre e_2 (tableau 4. 4), nous pouvons obtenir une augmentation du rapport A_0/A_1 d'un facteur 1.73 et une augmentation d'un facteur 1.90 pour le rapport A_{rad}/A_0 , résultats plus proches des valeurs expérimentales. Cette étude confirme la forte dépendance des amplitudes des modes de vibration en fonction de la forme de l'objet. Le cas des bipyramides de type cœur-coquille n'est pas triviale car leur géométrie est complexe et dépend de nombreux paramètres. Notre étude a cependant permis de relier les évolutions des rapports d'amplitudes pour diverses modifications de forme. De plus, la transformation d'une bipyramide en un objet cœur-coquille de forme cylindrique fait chuter fortement l'amplitude de l'harmonique du mode longitudinal tout en augmentant l'amplitude du mode radial comme cela a été observé dans les bipyramides d'or et les nano-bâtonnets d'or pur.

Ces calculs confirment la tendance observée expérimentalement. Mais, en prenant le cas extrême avec une coquille de forme cylindrique (figure 4.21e) pour modéliser l'échantillon CS (c), nous ne reproduisons pas exactement les évolutions des rapports d'amplitudes normalisés. Concernant l'évolution de A_1/A_0 normalisé, nous calculons une augmentation d'un facteur 2.8 alors qu'expérimentalement nous obtenons un facteur de 6.4. Cependant la valeur absolue A_1/A_0 est de 0.039 pour l'échantillon CS (c) et est comparable à celle calculée (0.066), tout comme pour l'échantillon de cœur ou la mesure du rapport (0.25) est comparable à celle calculée (0.186). Pour A_1/A_0 , les rapports relatifs accentuent les différences alors que les valeurs absolues sont correctes. Ces différences sont plus importantes pour le mode radial. Nous calculons ainsi pour la bipyramide d'or un rapport $A_{rad}/A_0 = 0.342$ alors qu'expérimentalement nous obtenons 0.094, de même pour l'échantillon CS (c) où nous mesurons un rapport $A_{rad}/A_0 = 0.29$ alors que numériquement nous obtenons un rapport de 0.613, ce qui correspond à une augmentation du rapport A_{rad}/A_0 d'un facteur 3.1 pour les valeurs expérimentales et d'un facteur 1.79 pour les valeurs numériques. Ces différences peuvent s'expliquer par le fait que nous calculons seulement l'amplitude d'excitation des modes de vibration, nous ne tenons pas compte de la sensibilité de détection qui est propre à chaque mode a priori. En effet, l'efficacité de détection des modes de vibration est dépendante de la forme de la particule, elle a été étudiée précisément pour le cas sphériques [34]. Cependant, peu d'études ont été menées sur ce sujet car elles présentent un défi numérique d'autant plus grand que l'objet étudié n'est pas anisotrope.

Echantillon	A_{rad}^{exp}/A_0^{exp}	A_{rad}^{sim}/A_0^{sim} Forme (e)	$\frac{A_{rad}^{exp}/A_0^{exp}}{A_{rad}^{sim}/A_0^{sim}}$	A_1^{exp}/A_0^{exp}	A_1^{sim}/A_0^{sim} Forme (e)	$\frac{A_1^{exp}/A_0^{exp}}{A_1^{sim}/A_0^{sim}}$
Coeur	0.094	0.342	0.274	0.25	0.186	1.329
CS c	0.29	0.613	0.473	0.039	0.066	0.591

Tableau 4. 5 : Rapports des amplitudes de vibration expérimentales mesurées dans le cœur et le cœur-coquille CSc et calculs des amplitudes d'excitation par éléments finis d'une bipyramide d'or a base pentagonale et d'un cœur-coquille formé d'une coquille de forme (e) et calculs des rapports d'amplitudes mesurés normalisés avec les rapports d'amplitudes d'excitation calculés.

Dans le tableau 4.5 sont présentés les résultats du calcul du rapport entre les valeurs obtenues expérimentalement (A_{rad}^{exp}/A_0^{exp}) et celles obtenues par simulations numériques (A_{rad}^{sim}/A_0^{sim}) en utilisant la forme (e). Cette comparaison nous permet ainsi d'estimer la contribution liée aux mécanismes entrant en jeu dans la détection des modes. Nous remarquons d'une part, pour le mode radial de forme bipyramidale, une valeur de 0.274, inférieure à 1, traduisant une faible efficacité de

détection dans nos expériences pompe-sonde résolues en temps tandis que pour l'harmonique du mode fondamental, nous obtenons une valeur de 1.329 reflétant une importante efficacité de détection. D'autre part, lorsque nous passons d'une morphologie bipyramidale à une morphologie cylindrique, nous observons une augmentation de ce rapport pour le mode radial et une chute de celui-ci pour l'harmonique du mode extensionnel. Cette évolution des rapports montre que la détection du mode radial est meilleur dans les objets de forme cylindre alors que pour l'harmonique du mode longitudinal, nous perdons en efficacité de détection. Ceci s'explique par le fait que les modes que nous détectons sont ceux associés au plus grand changement de volume. La forme cylindrique va donc provoquer un changement de volume plus important pour le mode radial par rapport aux objets bipyramidaux (contrainte de déplacement plus important), et inversement pour l'harmonique du mode longitudinal.

Le suivi de l'évolution des périodes et des amplitudes de vibration acoustiques nous donne des informations sur la quantité d'argent déposée sur la bipyramide d'or ainsi que sa répartition sur ces facettes. Pour les échantillons cœur-coquille CS (a), CS (b) et CS (c), l'évolution du mode fondamental longitudinal en fonction de la quantité d'argent déposée nous permet d'estimer approximativement un dépôt de 40, 80 et 160 attogrammes en moyenne par particule respectivement. Cette estimation a été faite en évaluant sur les figures 4. 17 et 4. 18, la valeur de γ correspondant à la période obtenue dans l'échantillon CS (c) (1 mL d'AgNO₃ injecté dans la solution de croissance), ainsi nous obtenons la forme géométrique correspondante dont le volume est simplement à déterminer. Cette sensibilité n'est pas la meilleure mesurée à ce jour pour détecter d'infimes masses [50], mais elle présente un fort potentiel dans l'amélioration de la détection de masse couplée à la localisation du dépôt. Elle comporte plusieurs avantages tels que la possibilité d'une détection locale à l'échelle nanométrique et la possibilité d'effectuer des mesures d'ensembles dans un environnement fluide ou sur un substrat où ces objets ont été préalablement déposés.

Ces résultats ouvrent des perspectives pour l'utilisation des systèmes métalliques dans la détection de masse et dans l'élaboration de nano-balances. Compte tenu des récents progrès en matière de détection de particule unique, nous pouvons envisager des études de vibration de bipyramides individuelles avec un dépôt sur celle-ci, ce qui permet de s'affranchir des contraintes liés aux mesures d'ensembles et ainsi d'améliorer la sensibilité de détection de la masse déposée. Ces études dans les systèmes métalliques pourraient également avoir des applications dans le domaine de la biologie pour la détection de protéines. Cependant, elles seront vraisemblablement confrontées à plusieurs difficultés. Il sera probablement nécessaire de développer un modèle décrivant l'adsorption localisé d'un matériau souple sur les particules et son influence sur les périodes, l'amortissement et l'amplitude des modes de vibration. En effet, l'adsorption par une protéine située sur la pointe ou sur les facettes des bipyramides produira certainement des effets différents. De plus, il serait également nécessaire de prendre en compte la taille des protéines qui peut fortement modifier l'amortissement des modes de vibration, en particulier dans un milieu visqueux. Afin d'estimer un ordre de grandeur, en considérant la masse comme étant le paramètre pertinent, la limite de détection avec un tel système est estimée à 20 ag, ce qui équivaut à 40 protéines de streptavidin-R-phycoerythrin (~ 300 kDa chacune), ce qui montre que nous sommes assez loin de la détection de protéines uniques. Des études récentes ont par contre réussi à détecter le dépôt d'une protéine unique sur un nano-bâtonnet d'or via la sensibilité de la résonance plasmon de surface où un faible décalage spectral a été observé [51, 52].

III. Oscillations acoustiques de nanoparticules cœur-coquille : Ag@SiO_2 et Au@SiO_2

Dans cette troisième partie, nous avons étendu l'étude des vibrations acoustiques à un autre type de particule hybride : les nano-sphères cœur-coquille [53]. Ces nano-objets multicouches composites offrent de nombreuses perspectives dans la création de nouvelles propriétés dues au couplage entre les différents composants [54, 55]. Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude des modes de vibration acoustiques nous renseigne sur la morphologie, la composition et la structure des nano-systèmes [25, 34]. Ici, nous nous sommes intéressés à l'effet de l'encapsulation d'une sphère métallique dans une coquille de silice SiO_2 sur les modes de vibration et plus particulièrement aux capacités de notre technique à sonder la nature du contact mécanique entre le cœur métallique et la coquille de silice.

Dans cette partie, nous présenterons l'étude des modes de vibration acoustiques dans les nanoparticules cœur-coquille Ag@SiO_2 et Au@SiO_2 pour deux techniques de synthèses différentes que nous confronterons aux résultats numériques établis précédemment dans ce chapitre où les calculs des périodes d'oscillations ont été effectués sur des objets dont le contact mécanique à l'interface était supposé parfait (section I.4). Le but est d'obtenir des informations qualitatives sur la composition et la qualité du contact mécanique à l'interface de ces deux composants selon la méthode de synthèse des nanoparticules.

III.1 Etude résolue en temps de vibrations acoustiques de nanoparticules Ag@SiO_2

Les expériences pompe-sonde résolues en temps ont été effectuées sur plusieurs échantillons cœur-coquille où la taille de la sphère d'argent est constante ($R_1 = 25 \text{ nm}$) et où l'épaisseur de la coquille varie de 5 nm à 59 nm , ce qui correspond à des rapports de rayons R_2/R_1 allant de 1.4 à 5.7. Ces échantillons sont issus de deux techniques de synthèse différentes (voir chapitre 2, section II.3). La longueur d'onde de pompe et de sonde ont été choisies au point d'inflexion du côté bleu de la résonance plasmon de surface ($\lambda_s \approx 380 \text{ nm}$) afin d'avoir un maximum de la sensibilité sur la réponse vibrationnelle du nano-système étudié. La technique d'analyse des modes de vibration observés dans ces échantillons est identique à celle utilisée précédemment pour les bipyramides d'or (ajustement par une fonction décrite par l'équation 4.34).

Sur la figure 4. 22(a) sont représentés les changements de transmission $\Delta T/T$ mesurés dans l'échantillon composé de nano-sphères d'argent de diamètre $D = 25 \text{ nm}$ et dans un échantillon cœur-coquille Ag@SiO_2 ($R_2/R_1 = 2.31$) ainsi qu'un ajustement de la courbe expérimentale (courbe rouge). Nous trouvons une période de vibration $T_{\text{cœur}} = 8.01 \text{ ps}$ pour la sphère d'argent et $T_{\text{CS}} = 7.38 \text{ ps}$ pour l'échantillon cœur-coquille. Ces résultats sont confirmés par les Transformées de Fourier Rapide (FFT) effectuées sur la partie oscillante du signal des deux courbes expérimentales. De plus, nous notons la présence d'un seul pic, ce qui nous indique l'absence d'autres modes de vibration mesurables dans ces échantillons.

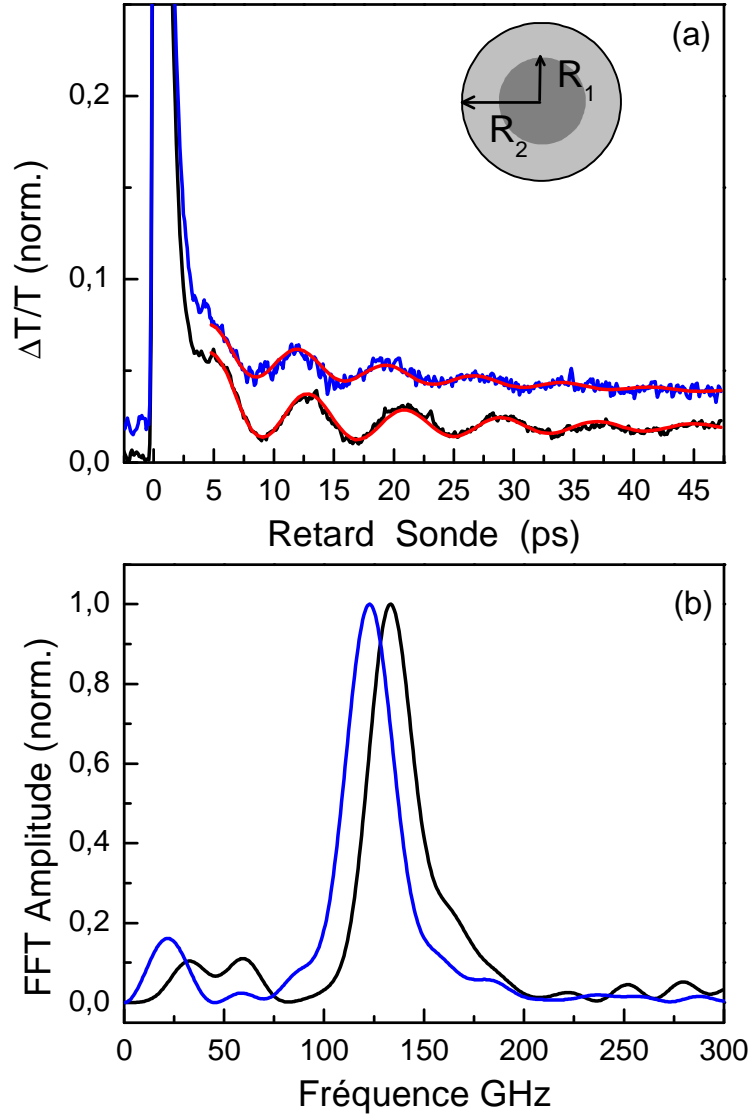


Figure 4. 22 : (a) Changements de transmission $\Delta T/T$ mesurés dans des sphères d'argent de rayon $R_1 = 12.5 \text{ nm}$ (courbe noire) et dans un échantillon cœur-coquille d'AgSiO₂ avec $R_2/R_1 = 2.31$ (courbe bleue) accompagné d'un ajustement de la réponse temporelle en utilisant une sinusoïde amortie (courbe rouge). (b) Transformée de Fourier rapide (FFT) de la partie oscillante extraite du signal $\Delta T/T$ de la courbe noire et de la courbe bleue.

Sur la figure 4. 23 sont reportées les différentes mesures de périodes réduites $T_{réduite} = T_{CS}/T_{coeur}$ dans les différents échantillons étudiés d'Ag@SiO₂. Les résultats obtenus dans des échantillons synthétisés avec la première méthode de synthèses, ou le Poly-vinyl-pyrrolidone (PVP) est utilisé comme ligand d'accroche de la silice, sont représentés par des triangles et ceux avec la seconde méthode ou le polyéthylène-glycol (mPEG-SH) est utilisé, sont représentés par des carrés. Nous observons un bon accord entre nos résultats expérimentaux et les calculs numériques. Cependant, deux différences notables nous permettent d'obtenir des informations sur la nature de nos échantillons. Nous constatons que pour la première méthode de synthèse (triangles), le mode de vibration de la nanoparticule passe de $n = 0$ à $n = 1$ pour une valeur R_2/R_1 plus faible que celle prédite par le modèle de Crut *et al* [28, 34] représenté en zone grise sur la figure 4. 23. Cette différence peut être due à des différences entre la silice de l'échantillon et celle utilisée dans le modèle (constantes élastiques, masse volumique). En effet, la nature de la silice dépend de la

technique de synthèse utilisée et notamment sa porosité. Toutefois, nous notons que l'évolution de la période réduite en fonction de l'épaisseur de coquille suit les branches des modes de vibration calculés.

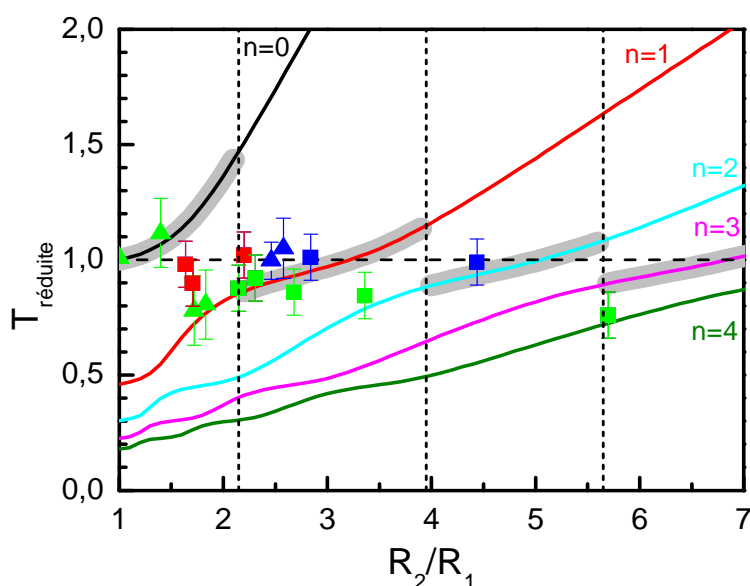


Figure 4. 23 : Comparaison entre les mesures de périodes réduites effectuées dans différents échantillons cœur-coquille pour deux techniques de synthèses différentes (méthode 1 : triangles ; méthode 2 carrés). Le code couleur correspond à l'estimation de la qualité du contact mécanique : la couleur rouge (verte) correspond à un mauvais (bon) contact mécanique, la couleur bleue correspond aux échantillons ou nous ne pouvons pas conclure de manière certaine.

Concernant les échantillons issus de la deuxième méthode de synthèse, nous observons également que le mode mesuré expérimentalement peut être d'ordre plus élevé que celui qui est attendu par le modèle de Crut et *al.* Nous avons réussi à observer des vibrations des modes $n = 1, 2$ et 4 pour ces échantillons (carrés verts). Pour cette seconde méthode de synthèse, nous remarquons également pour certains échantillons (représentés en rouge), que les périodes réduites ne sont sur aucune branche mais proche de l'unité. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une absence ou un mauvais contact mécanique isole la nanoparticule métallique de sa coquille de silice, avec une couche nanométrique de solvant par exemple. Par conséquent, les vibrations mesurées sont celles d'une nanoparticule isolée et il est naturel de mesurer $T_{réduite} = 1$, indépendamment de l'épaisseur de la coquille [34]. Pour certains échantillons (représentés en bleu sur la figure 4. 23), nous n'avons pas été en mesure de conclure sur la nature du contact mécanique car les valeurs de R_2/R_1 sont telles que les modes de vibration de la structure cœur-coquille ont une période proche de celle du métal libre. Finalement, la couleur verte correspond à des échantillons présentant un bon contact mécanique alors que la couleur rouge représente les échantillons avec un mauvais ou une absence de contact mécanique entre les deux composants. Notre dispositif expérimental est donc sensible à la qualité du contact mécanique des systèmes cœur-coquille et décèle des informations qui ne sont pas visibles en microscopie électronique. Ce type d'étude permet également de discriminer des lots d'échantillons issus de la même technique de synthèse mais qui ne présentent pas les mêmes propriétés mécaniques. Une analyse plus fine de la position de changement de mode permettrait d'affiner la modélisation de la qualité du contact métal-diélectrique à l'échelle nanométrique.

III.2 Etude résolue en temps de vibrations acoustiques de nanoparticules Au@SiO₂

Nous avons également étudié les modes de vibration de nanoparticules cœur-coquille Au@SiO₂. L'étude de particule à cœur d'or a été motivée d'une part, pour étendre notre étude à d'autres métaux et d'autre part, pour étudier des échantillons ayant de faibles valeurs R_2/R_1 , (difficilement accessibles pour des systèmes Ag@SiO₂) pour sonder la zone où le changement de mode ($n = 0, n = 1$) intervient. Pour obtenir des échantillons de faible rapport R_2/R_1 , il est préférable d'augmenter R_1 que de réduire R_2 car le dépôt de couches de silice est très délicat en dessous de 5 nm. La synthèse de grosses particules d'argent étant difficile, nous avons utilisé des particules d'or pour le cœur. Nous avons ainsi étudié cinq échantillons de Au@SiO₂ constitués de sphères d'or de rayon R_1 allant de $R_1 = 7.25 \text{ nm}$ à $R_1 = 42.4 \text{ nm}$ avec des épaisseurs de coquille $R_2 - R_1$ allant de $R_2 - R_1 = 7.15 \text{ nm}$ à $R_2 - R_1 = 24.6 \text{ nm}$, permettant d'obtenir ainsi des rapports $R_2/R_1 = 1.37 ; 1.61 ; 1.8 ; 2.02$ et 2.5 . Nous avons effectué nos mesures résolues en temps en ajustant la longueur d'onde de pompe et de sonde au point d'inflexion du côté rouge de la résonance plasmon de surface ($\lambda \approx 560 \text{ nm}$) afin d'optimiser la sensibilité de la détection sur la réponse acoustique de ces nano-objets hybrides. Pour atteindre ces longueurs d'onde, nous avons utilisé un oscillateur paramétrique optique (OPO) en configuration $2\omega/2\omega$. La technique d'extraction des périodes des modes de vibration est identique à celle utilisée précédemment. Sur la figure 4. 24 sont présentées les valeurs des périodes réduites $T_{réduite}$ en fonction du rapport R_2/R_1 ainsi que le résultat du calcul réalisé par L. Saviot [36]. Nous observons, pour les cinq échantillons, une valeur de période réduite proche de l'unité, c'est-à-dire proche de la valeur de la période du cœur métallique seul. Ceci indique un mauvais ou une absence de contact à l'interface des deux composants du système cœur-coquille.

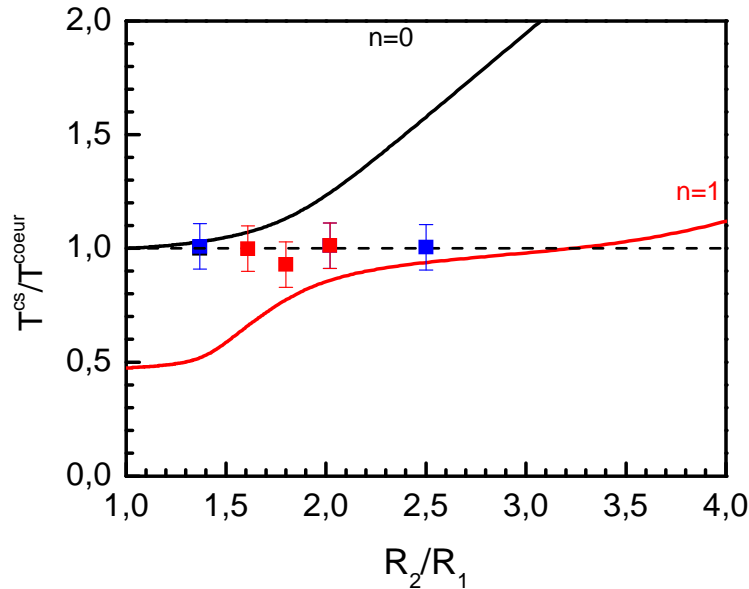


Figure 4. 24 : Périodes réduites des deux premiers modes radiaux d'une nanoparticule cœur-coquille Au@SiO₂ calculés numériquement (noir $n = 0$, rouge : $n = 1$). Les carrés représentent les périodes mesurées pour les cinq échantillons Au@SiO₂. Lignes en traits tiretés : période de vibration fondamentale du cœur d'or seul.

En utilisant le même code couleur que pour Ag@SiO₂, nous constatons que les échantillons présentent soit un mauvais contact mécanique, soit une indiscernabilité. L'absence d'échantillon présentant un bon contact mécanique nous incite à penser que tous les échantillons présentent un mauvais ou une absence de contact entre le cœur et la coquille. L'utilisation du polyéthylène-glycol

(mPEG-SH) comme ligand servant à l'accroche de la silice sur la sphère d'or ou d'argent (méthode 2, chapitre 2, section II.3) donne principalement des nanoparticules avec un contact mécanique faible ou absent à l'interface métal-diélectrique. L'utilisation du Poly-vinyl-pyrrolidone (PVP) dans la synthèse de particules Ag@SiO₂ permet par contre un meilleur couplage mécanique entre les deux composants du système puisque la méthode 1 ne présente pas d'échantillon avec une absence de contact. Ceci, démontre l'importance du choix du ligand durant la synthèse de nanoparticules cœur-coquille si le contact mécanique entre les couches est un paramètre important.

IV. Conclusion

Nous avons étudié et modélisé les modes de vibration acoustiques de bipyramides d'or et de bipyramides d'or recouvertes d'argent, ainsi que des sphères d'or ou d'argent recouvertes d'une coquille de silice en utilisant une technique de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps.

Nous avons dans un premier temps mesuré et simulé l'évolution de deux modes de vibration longitudinaux et d'un mode radial dans les nano-bipyramides en fonction de leurs dimensions. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'évolution des périodes, des amplitudes et de l'amortissement de leurs modes de vibration acoustiques, et montré que les résultats obtenus étaient en bon accord avec les simulations par éléments finis.

Nous avons ensuite étudié ces bipyramides d'or recouvertes d'une couche d'argent afin d'observer l'impact du dépôt d'argent sur les périodes et les amplitudes des oscillations acoustiques. Nous avons observé un comportement riche pour les périodes des deux modes de vibration longitudinaux. Cette évolution a pu être modélisée grâce à des simulations par éléments finis qui se sont avérées être en accord avec les résultats expérimentaux en utilisant une géométrie simple (bicône) et en prenant en compte un dépôt d'argent non homogène sur la bipyramide d'or, préférentiellement sur ses facettes. Nous nous sommes aussi intéressés à l'évolution des amplitudes des modes de vibration des trois modes de vibration en fonction du dépôt d'argent. Nous avons observé une forte chute de l'amplitude du mode harmonique longitudinal et une forte augmentation du mode radial. Nous avons comparé ces évolutions à des simulations par éléments finis qui ont confortées les tendances observées en mettant en évidence une forte dépendance de la forme des nano-objets sur l'amplitude des modes de vibration acoustiques. Cependant, pour améliorer l'accord avec les résultats expérimentaux, d'autres simulations seraient nécessaires. Il faudrait d'une part, prendre en compte le mécanisme de détection et d'autre part, se baser sur une forme plus réaliste. Par exemple, des études sur des objets uniques couplées à de la microscopie TEM 3D permettraient d'y parvenir. Nous avons cependant mis en évidence que la forte sensibilité des modifications des périodes et des amplitudes des modes de vibration pour de très faibles dépôts d'argent peut nous renseigner sur la répartition ainsi que sur la quantité d'argent déposé. De plus, la faible dispersion en taille obtenue lors de la synthèse de ces objets offre la possibilité de fabriquer des sondes locales d'étendue macroscopique et permet d'envisager d'utiliser ces nano-systèmes comme des nano-balances.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux modes de vibrations acoustiques dans des systèmes cœur-coquille métal-diélectrique. La comparaison entre les périodes mesurées et les périodes calculées nous donne des renseignements sur la qualité du contact mécanique à l'interface métal-diélectrique. En effet, l'excitation se faisant par absorption du cœur métallique, la faiblesse ou voire l'absence de contact entre les deux composés conduit à des vibrations identiques à celles de la particule de cœur seule. L'étude optique des modes de vibration permet ainsi de sonder la nature du contact mécanique à l'échelle locale et d'obtenir des informations qui ne sont pas décelables avec les techniques d'imagerie classiques (MEB, TEM).

Références

1. V. Juvé, A. I. Crut, P. Maioli, M. Pellarin, M. Broyer, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles*", Nano Letters **10** (5), 1853-1858 (2010).
2. E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon, "*Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass: Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering*", Physical Review Letters **56** (19), 2052-2055 (1986).
3. A. Tanaka, S. Onari and T. Arai, "*Low-frequency Raman scattering from CdS microcrystals embedded in a germanium dioxide glass matrix*", Physical Review B **47** (3), 1237-1243 (1993).
4. L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval and A. I. Ekimov, "*Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses*", Physical Review B **57** (1), 341-346 (1998).
5. A. V. Bragas, C. Aku-Leh and R. Merlin, "*Raman and ultrafast optical spectroscopy of acoustic phonons in CdTe_{0.68}Se_{0.32} Quantum Dots*", Physical Review B **73** (12), 125305 (2006).
6. B. Palpant, H. Portales, L. Saviot, J. Lermé, B. Prével, M. Pellarin, E. Duval, A. Perez and M. Broyer, "*Quadrupolar vibrational mode of silver clusters from plasmon-assisted Raman scattering*", Physical Review B **60** (24), 17107-17111 (1999).
7. M. Fujii, T. Nagareda, S. Hayashi and K. Yamamoto, "*Low-frequency Raman scattering from small silver particles embedded in SiO₂ thin films*", Physical Review B **44** (12), 6243-6248 (1991).
8. H. Portales, L. Saviot, E. Duval, M. Fujii, S. Hayashi, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles*", The Journal of Chemical Physics **115** (8), 3444-3447 (2001).
9. L. Saviot and D. B. Murray, "*Acoustic vibrations of anisotropic nanoparticles*", Physical Review B **79** (21), 214101 (2009).
10. A. Gambetta, C. Manzoni, E. Menna, M. Meneghetti, G. Cerullo, G. Lanzani, S. Tretiak, A. Piryatinski, A. Saxena, R. L. Martin and A. R. Bishop, "*Real-time observation of nonlinear coherent phonon dynamics in single-walled carbon nanotubes*", Nat Phys **2** (8), 515-520 (2006).
11. C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Environment effect on the acoustic vibration of metal nanoparticles*", Physica B: Condensed Matter **316-317** (0), 89-94 (2002).
12. M. A. van Dijk, M. Lippitz and M. Orrit, "*Detection of Acoustic Oscillations of Single Gold Nanospheres by Time-Resolved Interferometry*", Physical Review Letters **95** (26), 267406 (2005).
13. J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, "*Size dependent properties of Au particles: Coherent excitation and dephasing of acoustic vibrational modes*", The Journal of Chemical Physics **111** (18), 8613-8621 (1999).
14. N. Del Fatti, C. Voisin, F. Chevy, F. Vallée and C. Flytzanis, "*Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles*", The Journal of Chemical Physics **110** (23), 11484-11487 (1999).
15. N. Del Fatti, C. Voisin, D. Christofilos, F. Vallée and C. Flytzanis, "*Acoustic Vibration of Metal Films and Nanoparticles*", The Journal of Physical Chemistry A **104** (18), 4321-4326 (2000).

16. L. Saviot and D. B. Murray, "*Long Lived Acoustic Vibrational Modes of an Embedded Nanoparticle*", *Physical Review Letters* **93** (5), 055506 (2004).
17. M. Hu, X. Wang, G. V. Hartland, P. Mulvaney, J. P. Juste and J. E. Sader, "*Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis*", *Journal of the American Chemical Society* **125** (48), 14925-14933 (2003).
18. P. Zijlstra, A. L. Tchegbotareva, J. W. M. Chon, M. Gu and M. Orrit, "*Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods*", *Nano Letters* **8** (10), 3493-3497 (2008).
19. R. Taubert, F. Hudert, A. Bartels, F. Merkt, A. Habenicht, P. Leiderer and T. Dekorsy, "*Coherent acoustic oscillations of nanoscale Au triangles and pyramids: influence of size and substrate*", *New Journal of Physics* **9** (10), 376 (2007).
20. L. Bonacina, A. Callegari, C. Bonati, F. van Mourik and M. Chergui, "*Time-Resolved Photodynamics of Triangular-Shaped Silver Nanoplates*", *Nano Letters* **6** (1), 7-10 (2005).
21. J. Burgin, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, W. Huang and M. A. El-Sayed, "*Time-Resolved Investigation of the Acoustic Vibration of a Single Gold Nanoprism Pair*", *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (30), 11231-11235 (2008).
22. W. Huang, W. Qian and M. A. El-Sayed, "*Coherent Vibrational Oscillation in Gold Prismatic Monolayer Periodic Nanoparticle Arrays*", *Nano Letters* **4** (9), 1741-1747 (2004).
23. J. H. Hodak, A. Henglein and G. V. Hartland, "*Coherent Excitation of Acoustic Breathing Modes in Bimetallic Core-Shell Nanoparticles*", *The Journal of Physical Chemistry B* **104** (21), 5053-5055 (2000).
24. J. E. Sader, G. V. Hartland and P. Mulvaney, "*Theory of Acoustic Breathing Modes of Core-Shell Nanoparticles*", *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (6), 1399-1402 (2002).
25. C. Guillon, P. Langot, N. Del Fatti, F. Vallée, A. S. Kirakosyan, T. V. Shahbazyan, T. Cardinal and M. Treguer, "*Coherent Acoustic Vibration of Metal Nanoshells*", *Nano Letters* **7** (1), 138-142 (2006).
26. A. Crut, P. Maioli, N. D. Fatti and F. Vallee, "*Anisotropy effects on the time-resolved spectroscopy of the acoustic vibrations of nanoobjects*", *Physical Chemistry Chemical Physics* **11** (28), 5882-5888 (2009).
27. M. F. Cardinal, D. Mongin, A. Crut, P. Maioli, B. Rodríguez-González, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Acoustic Vibrations in Bimetallic Au@Pd Core-Shell Nanorods*", *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3** (5), 613-619 (2012).
28. D. Mongin, V. Juvé, P. Maioli, A. I. Crut, N. Del Fatti, F. Vallée, A. Sánchez-Iglesias, I. Pastoriza-Santos and L. M. Liz-Marzán, "*Acoustic Vibrations of Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles*", *Nano Letters* **11** (7), 3016-3021 (2011).
29. L. Landau, "*Théorie de l'Elasticité*", Edition Mir 8(1967).
30. H. Lamb, "*On the Vibrations of a Spherical Shell*", *Proceedings of the London Mathematical Society* **s1-14** (1), 50-56 (1882).
31. V. M. VA Dubrovskiy, "*Natural vibrations of a spherical inhomogeneity in an elastic medium*", *Earth Phys* **17**, 494-504 (1981).

32. A. Nelet, A. Crut, A. Arbouet, N. Del Fatti, F. Vallée, H. Portalès, L. Saviot and E. Duval, "*Acoustic vibrations of metal nanoparticles: high order radial mode detection*", Applied Surface Science **226** (1–3), 209-215 (2004).
33. M. Pelton, J. E. Sader, J. Burgin, M. Liu, P. Guyot-Sionnest and D. Gosztola, "*Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles*", Nat Nano **4** (8), 492-495 (2009).
34. A. Crut, V. Juvé, D. Mongin, P. Maioli, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Vibrations of spherical core-shell nanoparticles*", Physical Review B **83** (20), 205430 (2011).
35. A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Time-domain investigation of the acoustic vibrations of metal nanoparticles: Size and encapsulation effects*", Ultrasonics (0).
36. G. CALBRIS, "*Dynamique thermique et vibrationnelle de nanoparticules d'or et Au@SiO₂ en régime femtoseconde, effet de la nanostructuration*", Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2010).
37. Y. X. Yan, E. B. Gamble and K. A. Nelson, "*Impulsive stimulated scattering: General importance in femtosecond laser pulse interactions with matter, and spectroscopic applications*", The Journal of Chemical Physics **83** (11), 5391-5399 (1985).
38. H. J. Zeiger, J. Vidal, T. K. Cheng, E. P. Ippen, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "*Theory for dispersive excitation of coherent phonons*", Physical Review B **45** (2), 768-778 (1992).
39. C. Voisin, D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin and M. Broyer, "*Ultrafast electron-electron scattering and energy exchanges in noble-metal nanoparticles*", Physical Review B **69** (19), 195416 (2004).
40. A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Acoustic vibrations of metal nano-objects: Time-domain investigations*", Physics Reports.
41. J. Chaste, A. Eichler, J. Moser, G. Ceballos, R. Rurali and A. Bachtold, "*A nanomechanical mass sensor with yoctogram resolution*", Nat Nano **7** (5), 301-304 (2012).
42. M. J. Guffey, R. L. Miller, S. K. Gray and N. F. Scherer, "*Plasmon-Driven Selective Deposition of Au Bipyramidal Nanoparticles*", Nano Letters **11** (10), 4058-4066 (2011).
43. A. Lombardi, M. Loumagne, A. Crut, P. Maioli, N. Del Fatti, F. Vallée, M. Spuch-Calvar, J. Burgin, J. Majimel and M. Tréguer-Delapierre, "*Surface Plasmon Resonance Properties of Single Elongated Nano-objects: Gold Nanobipyramids and Nanorods*", Langmuir **28** (24), 9027-9033 (2012).
44. J. Burgin, M. Liu and P. Guyot-Sionnest, "*Dielectric Sensing with Deposited Gold Bipyramids*", The Journal of Physical Chemistry C **112** (49), 19279-19282 (2008).
45. T. A. Major, A. Crut, B. Gao, S. S. Lo, N. D. Fatti, F. Vallee and G. V. Hartland, "*Damping of the acoustic vibrations of a suspended gold nanowire in air and water environments*", Physical Chemistry Chemical Physics **15** (12), 4169-4176 (2013).
46. G. V. Hartland, "*Coherent vibrational motion in metal particles: Determination of the vibrational amplitude and excitation mechanism*", The Journal of Chemical Physics **116** (18), 8048-8055 (2002).

47. A. Arbouet, N. Del Fatti and F. Vallee, "*Optical control of the coherent acoustic vibration of metal nanoparticles*", The Journal of Chemical Physics **124** (14), 144701-144704 (2006).
48. J. Burgin, I. Florea, J. Majimel, A. Dobri, O. Ersen and M. Treguer-Delapierre, "*3D morphology of Au and Au@Ag nanobipyramids*", Nanoscale **4** (4), 1299-1303 (2012).
49. J. R. G. Navarro, D. Manchon, F. Lerouge, E. Cottancin, J. Lermé, C. Bonnet, F. Chaput, A. Mosset, M. Pellarin and S. Parola, "*Synthesis, electron tomography and single-particle optical response of twisted gold nano-bipyramids*", Nanotechnology **23** (14), 145707 (2012).
50. T. P. Burg, M. Godin, S. M. Knudsen, W. Shen, G. Carlson, J. S. Foster, K. Babcock and S. R. Manalis, "*Weighing of biomolecules, single cells and single nanoparticles in fluid*", Nature **446** (7139), 1066-1069 (2007).
51. I. Ament, J. Prasad, A. Henkel, S. Schmachtel and C. Sönnichsen, "*Single Unlabeled Protein Detection on Individual Plasmonic Nanoparticles*", Nano Letters **12** (2), 1092-1095 (2012).
52. P. Zijlstra, P. M. R. Paulo and M. Orrit, "*Optical detection of single non-absorbing molecules using the surface plasmon resonance of a gold nanorod*", Nat Nano **7** (6), 379-382 (2012).
53. L. M. Liz-Marzán, M. Giersig and P. Mulvaney, "*Synthesis of Nanosized Gold–Silica Core–Shell Particles*", Langmuir **12** (18), 4329-4335 (1996).
54. J. B. Jackson and N. J. Halas, "*Silver Nanoshells: Variations in Morphologies and Optical Properties*", The Journal of Physical Chemistry B **105** (14), 2743-2746 (2001).
55. J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, F. J. García de Abajo and L. M. Liz-Marzán, "*The Effect of Silica Coating on the Optical Response of Sub-micrometer Gold Spheres*", The Journal of Physical Chemistry C **111** (36), 13361-13366 (2007).

Chapitre 5 : Etude de la dynamique électronique de nano-systèmes hybrides métal / semi-conducteur

Les progrès récents réalisés en chimie colloïdale ont permis de voir l'apparition de nouvelles particules hybrides (métal-diélectrique, métal-organique, métal-semi-conducteur) telles que les nano-objets asymétriques de type « Janus », ou symétriques de type « cœur-coquille » [1-8]. Ces nano-objets hybrides présentent de nombreuses perspectives, tant au niveau fondamental qu'applicatif, par l'intégration des propriétés intrinsèques de ses différents composants au sein d'une même structure nanométrique ou par la création et l'optimisation de nouvelles propriétés physiques, issues du couplage de ses constituants. La compréhension des interactions entre les différents matériaux de ces nano-systèmes hybrides est essentielle dans la modélisation des nouvelles propriétés. Elle permet de définir les paramètres importants telles que la forme, la composition ou la structure pour l'optimisation des nouvelles propriétés optiques et électroniques [9-13].

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à un nano-système hybride de type Janus semi-conducteur/métal en contact direct, donc avec l'apparition d'une barrière de Schottky. Ainsi, les propriétés plasmoniques du métal combinées aux propriétés électroniques du semi-conducteur, avec ou sans confinement quantique, peuvent conduire au transfert photo-induit d'un électron du semi-conducteur vers le métal, ou l'inverse, en fonction des caractéristiques des parties constitutives du nano-système (nature des matériaux, énergie et mode d'excitation,...) [14-23]. La qualité du contact et les interactions à l'interface sont des éléments importants pour l'obtention de nouvelles propriétés, avec des perspectives intéressantes pour la catalyse chimique, la photonique et l'électronique [20, 24-26]. L'association des métaux nobles avec des nanoparticules semi-conductrices a été étudiée pour ses effets de réduction très forte de la luminescence (« quenching ») attribuée à un transfert d'énergie électronique vers le métal, avec une efficacité variable en fonction de la nature et à la qualité du contact. L'exaltation de l'émission observée en l'absence de contact direct, qui dépend de la séparation entre les parties métallique et semi-conductrice, a également fait l'objet de nombreuses études [10-12, 27-31].

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des travaux effectués sur des nano-systèmes hybrides formés d'un bâtonnet ou d'une sphère semi-conductrice d'oxyde de zinc (ZnO) associé à une particule d'argent photo-déposée sur le semi-conducteur [21, 32]. Les conséquences du contact direct entre les deux constituants sur le comportement du nano-hybride peuvent ainsi être étudiées, notamment le rôle joué par les deux parties dans les transferts de charge et d'énergie [33, 34]. Le principe même de synthèse de ces échantillons, par photo-déposition, met déjà en évidence le transfert de charge du semi-conducteur vers le métal. En effet, la création d'une paire électron-trou conduit à la réduction d'un ion d'argent présent dans la solution de synthèse, permettant ainsi la croissance de la particule d'argent sur le semi-conducteur [6, 16, 31, 35-37]. Le transfert d'un électron du semi-conducteur vers le métal étant supposé extrêmement rapide, de l'ordre de la dizaine de femtosecondes [38], notre dispositif expérimental ne nous permet pas de l'observer directement. Cependant, afin de mieux comprendre le comportement dynamique de nos nano-objets sur des échelles de temps plus longues, nous avons étudié d'un côté, les propriétés optiques des parties métallique et semi-conductrice prises séparément, et le comportement du nano-objet hybride de l'autre. Cela afin d'observer et de comprendre les modifications et les influences de chacun des composants dans le comportement du nano-hybride, c'est-à-dire l'effet du semi-

conducteur sur la dynamique électronique du métal et/ou l'effet de l'argent sur la recombinaison des porteurs de charge dans le semi-conducteur.

Nous allons d'abord présenter les différentes dynamiques de relaxation observées dans nos nanoparticules de ZnO qui reflètent la relaxation des porteurs de charges puis la relaxation des nanoparticules d'argent, gouvernée par la relaxation électron-phonon (chapitre 3). Nous présenterons et discuterons ensuite les résultats obtenus avec les échantillons hybrides ZnO-Ag.

I. Dynamiques de relaxation des nanoparticules de ZnO et d'argent

Avant d'étudier l'influence de la nanoparticule d'argent sur le bâtonnet ou la sphère de ZnO et vice-versa, il est nécessaire d'étudier séparément les bâtonnets de ZnO et les particules d'argent. Pour cela, nous avons utilisé le dispositif expérimental de spectroscopie pompe-sonde résolue en temps en configuration $2\omega/2\omega$. Nous pouvons ainsi exciter et sonder les nano-sphères et les bâtonnets de ZnO dont le gap est situé entre 367 et 375 nm, mais également les particules d'argent dont la résonance plasmon de surface est situé à $\lambda_{Ag} = 413 \text{ nm}$. Nous avons aussi effectué des mesures de fluorescence résolues en temps sur l'échantillon de ZnO ((A) grand bâtonnet) afin de compléter nos observations.

I.1 Etude des nanoparticules de ZnO

I.1.1 Spectroscopie d'absorption transitoire pompe-sonde femtoseconde

L'excitation du ZnO seul par une impulsion de pompe, d'énergie de photon supérieure à celle de son gap, va créer une paire électron-trou et sera suivie, pour un semi-conducteur parfait, d'une désexcitation radiative (émission de fluorescence) obtenue par recombinaison excitonique. Cette désexcitation, comme indiqué sur la figure 5. 1, s'effectue en deux étapes.

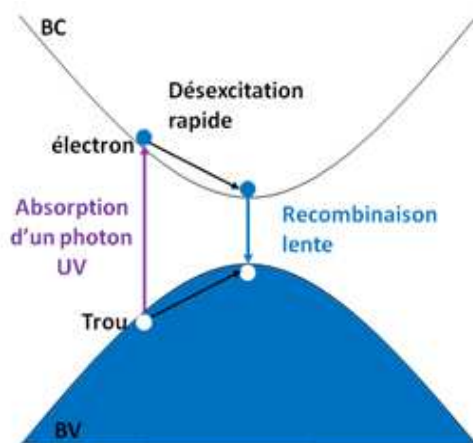


Figure 5. 1 : Schéma de principe de l'excitation et de la relaxation d'un électron dans un semi-conducteur. Les électrons sont représentés en bleu et les trous en blanc.

La première est une relaxation rapide de l'électron vers les niveaux de plus basse énergie de la bande de conduction, suivie d'une recombinaison lente des paires électron-trou thermalisées s'effectuant sur des temps de l'ordre de la nanoseconde. La recombinaison des paires électron-trou dans les

semi-conducteurs peut être étudiée par des expériences de spectroscopie d'absorption et d'émission résolues en temps. Nous avons ainsi réalisé des expériences de type pompe-sonde, sensibles aux variations des densités électroniques, afin d'obtenir des renseignements sur la dynamique des porteurs. En configuration $2\omega/2\omega$, Nous avons excité et sondé le semi-conducteur pour des longueurs d'onde inférieures à 375 nm , c'est-à-dire pour des énergies de photon supérieures au gap des grands bâtonnets de ZnO.

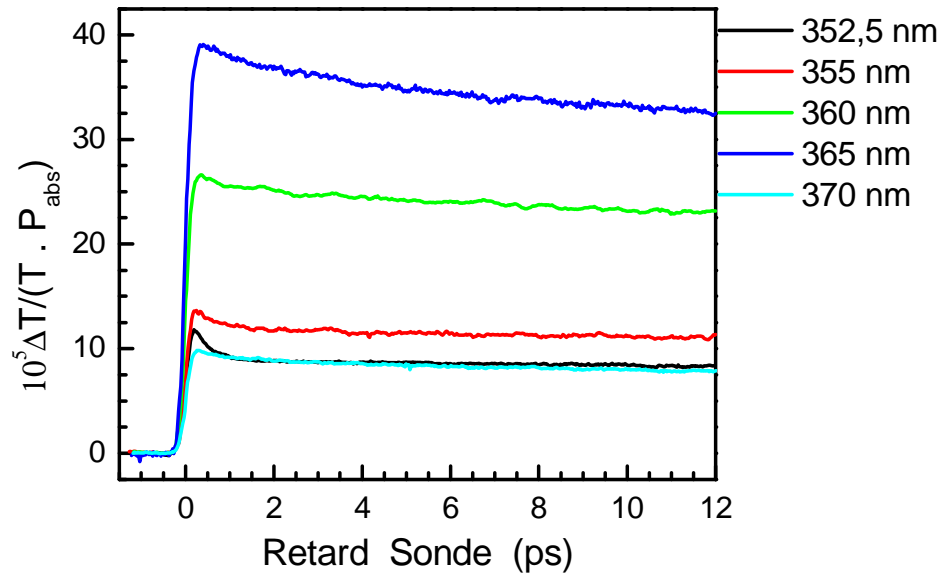


Figure 5. 2 : Variations de transmission $\Delta T/T$ de l'échantillon de ZnO ((A) grand bâtonnet) pour différentes longueurs d'onde de pompe et de sonde en configuration $2\omega/2\omega$.

La figure 5. 2 présente, pour différentes longueurs d'onde de pompe et de sonde, l'évolution du signal $\Delta T/T$ normalisé à la puissance de pompe absorbée P_{abs} de ZnO ((A) grand bâtonnet). Nous observons une montée rapide qui correspond à l'excitation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction suivie d'une décroissance plus ou moins marquée aux temps courts, puis d'une décroissance plus lente aux temps longs (plateau). Le déclin initial rapide correspond à la relaxation de l'électron vers les niveaux d'énergie les plus bas de la bande de conduction, et le plateau traduit la recombinaison excitonique sur un temps de l'ordre de la nanoseconde. Nous remarquons une augmentation du signal $\Delta T/T$ normalisé qui atteint un maximum aux alentours de $\lambda = 365\text{ nm}$. L'amplitude de ce signal traduit une transparence induite de l'échantillon, plus importante pour les énergies de photons correspondant aux transitions vers les niveaux du bas de la bande de conduction. Cette saturation de l'absorption, maximale au voisinage de l'énergie des excitons, s'explique bien par la réduction de la densité d'états disponibles en bas de bande de conduction.

Nous remarquons aussi que la dynamique aux temps courts présente un déclin très rapide, et plus accentué, pour les longueurs d'onde les plus faibles. Ce déclin est mis en évidence sur la figure 5. 3 qui présente deux courbes expérimentales obtenues pour les deux longueurs d'onde $\lambda = 360\text{ nm}$ et $\lambda = 352.5\text{ nm}$ et normalisées à 12 ps .

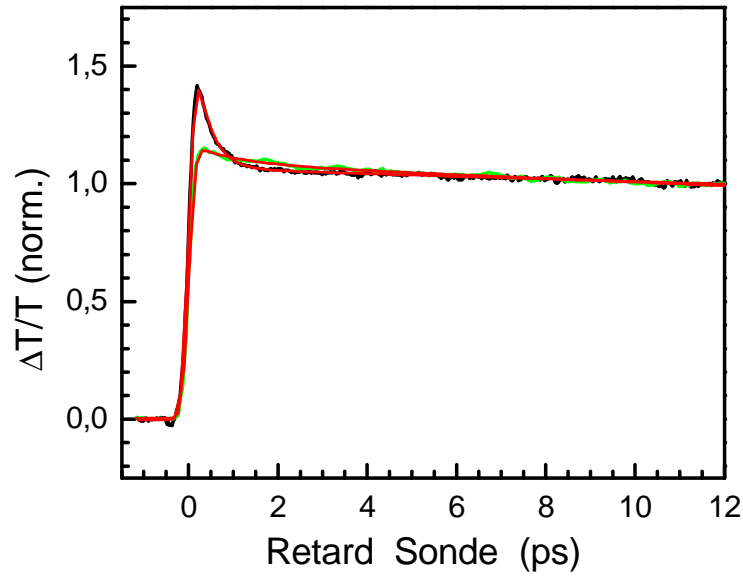


Figure 5. 3 : Variations de transmission $\Delta T/T$ normalisées à 12 ps obtenues dans l'échantillon (A) pour une longueur d'onde de pompe et de sonde de $\lambda = 352.5 \text{ nm}$ (courbe noire) et $\lambda = 360 \text{ nm}$ (courbe verte), accompagnées par un ajustement modélisé par un déclin bi-exponentiel à partir des équations 5.5 et 5.6 (en rouge).

Ce déclin rapide traduit la relaxation de l'électron vers le bas de la bande de conduction du ZnO avant une décroissance très lente qui apparaît sous la forme d'un plateau à cette échelle temporelle, à la recombinaison des paires électron-trou avec un temps caractéristique qui ne semble pas dépendre de la longueur d'onde.

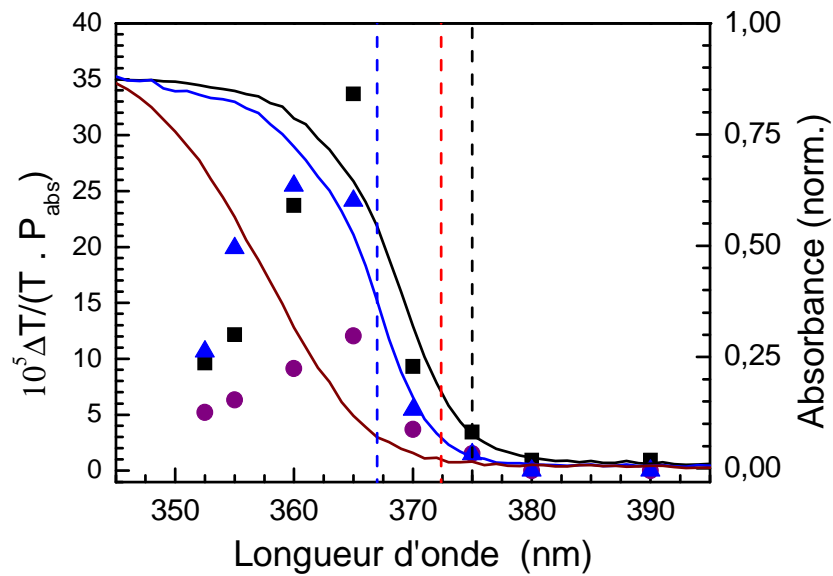


Figure 5. 4 : Hauteurs de plateau extraites des variations de transmissions $\Delta T/T$ normalisée à 12 ps pour différentes longueurs d'onde dans les trois échantillons de ZnO (A), (B) et (C) correspondant respectivement aux courbes en noir, bleu et violet. Les lignes noire, bleue, et violette représentent respectivement les spectres d'extinction normalisés des échantillons (A), (B), (C).

La figure 5. 4 présente l'amplitude du signal $\Delta T/T$ en fonction de la longueur d'onde λ , normalisée à 12 picosecondes, pour les trois morphologies de ZnO. Cette figure montre une évolution similaire

des amplitudes qui passe par un maximum au voisinage du gap du semi-conducteur. Ce dernier dépend de la morphologie et de la taille de la nanoparticule, avec notamment un décalage vers l'UV lorsque les effets de confinement apparaissent. Dans notre cas, nous notons que l'échantillon (C) de ZnO, de plus faible dimension (nano-sphère), présente également une amplitude du signal moins importante que dans les échantillons (A) et (B) de ZnO (grand et petit bâtonnets respectivement). Pour déterminer les temps caractéristiques des différentes dynamiques de relaxation, il est nécessaire de caractériser le signal du ZnO par un ajustement résultant de la convolution entre la réponse impulsionnelle instantanée de l'échantillon et la corrélation temporelle pompe-sonde donnée par la relation :

$$S_{exp}(t) = \int S_{ZnO}(t - t')R(t')dt' \quad (5.1)$$

$$R(t) = \int I_{pompe}(t' - t)I_{sonde}(t')dt' \quad (5.2)$$

où S_{exp} est le signal expérimental du changement de transmission, S_{ZnO} est la réponse intrinsèque de l'échantillon, $R(t)$ est la fonction réponse du système pompe-sonde expérimental, I_{pompe} et I_{sonde} sont les profils temporels des impulsions de pompe et de sonde. La corrélation pompe-sonde est modélisée par une gaussienne de largeur à mi hauteur Δt :

$$R(t) = e^{-4 \ln(2) \left(\frac{t}{\Delta t}\right)^2} \quad (5.3)$$

La réponse impulsionnelle des bâtonnets de ZnO, liée à la transition instantanée d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction induite par l'absorption d'un photon, est suivie d'une décroissance exponentielle avec un temps caractéristique T traduisant la désexcitation de l'électron de la bande de conduction, est donnée par la relation :

$$\begin{cases} S_{ZnO}(t) = Ae^{-\frac{t}{T}} & \text{si } t > 0 \\ S_{ZnO}(t) = 0 & \text{si } t < 0 \end{cases} \quad (5.4)$$

Nous obtenons finalement que :

$$S_{exp}(t) = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{\left[\left(\frac{\Delta t}{4\sqrt{\ln(2)}T}\right)^2 - \frac{t}{T}\right]} \left(1 + \operatorname{erf}\left[\frac{2\sqrt{\ln(2)}t}{\Delta t} - \frac{\Delta t}{4\sqrt{\ln(2)}T}\right]\right) \quad (5.5)$$

Dans le cas où plusieurs temps caractéristiques de relaxation sont observés sur le signal expérimental du changement de transmission $\Delta T/T$, le signal s'exprime :

$$S_{exp}^{tot}(t) = \sum_{i=0}^n S_{exp}(t, A_i, T_i) \quad (5.6)$$

A partir de cette équation, nous sommes en mesure de déterminer les temps caractéristiques des différentes dynamiques observées sur le signal $\Delta T/T$. Ainsi en ajustant les signaux présentés sur la figure 5. 3 par deux temps caractéristiques (fonction bi-exponentielle), nous obtenons, pour la longueur d'onde $\lambda = 352.5 \text{ nm}$, un premier temps de relaxation très rapide de $T_0^{ZnO} \approx 340 \text{ fs}$ et un second temps $T_1^{ZnO} \approx 180 \text{ ps}$, et pour la longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$, nous obtenons

$T_0^{ZnO} \approx 1 \text{ ps}$ et $T_1^{ZnO} \approx 130 \text{ ps}$. Cette différence sur le premier temps caractéristique s'explique par la relaxation très rapide de l'électron photo-excité dans la bande de conduction vers les niveaux d'énergie les plus bas de la bande de conduction, ce déclin étant d'autant plus rapide que le niveau initial de l'électron excité est élevé. Afin de mieux résoudre le deuxième temps caractéristique, nous avons effectué des mesures sur des temps plus longs. Sur la figure 5. 5 est présenté le signal obtenu dans un échantillon de ZnO (A) (courbe noire) pour une longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$, accompagné de son ajustement (courbe rouge) modélisé par un déclin bi-exponentiel. Les temps caractéristiques mesurés sont $T_1^{ZnO} \approx 150 \text{ ps}$ et $T_2^{ZnO} \approx 2.6 \text{ ns}$. Nous n'avons pas pris en compte la dynamique de relaxation préalablement décrite par T_0^{ZnO} dans cet ajustement, car elle n'est pas mesurable à cette échelle de temps. Nous avons également effectué des mesures sur temps longs pour d'autres longueurs d'onde et nous trouvons des temps de relaxation similaires.

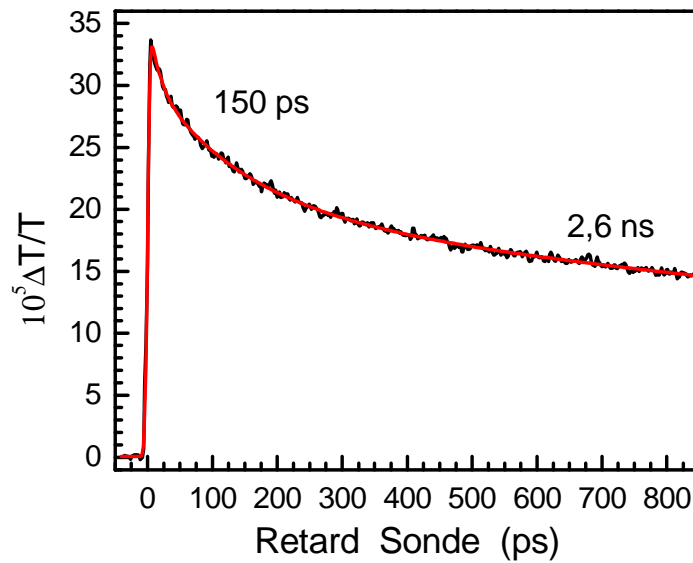


Figure 5. 5 : Changement de transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon (A) (grands bâtonnets dans AOT sans méthanol) pour une longueur d'onde de $\lambda = 360 \text{ nm}$ (courbe noire) et d'un ajustement de la réponse temporelle par un déclin bi-exponentiel (équation 5.5 et 5.6).

I.1.2 Fluorescence résolue en temps

Les mesures de fluorescence résolues en temps, réalisées avec la caméra à balayage de fente, nous donnent des informations sur la dynamique de relaxation liée aux transitions radiatives, sur une échelle de temps allant de la centaine de picosecondes à la dizaine de nanosecondes. La fluorescence est émise par l'échantillon préalablement excité par une impulsion de longueur d'onde 360 nm , issue de notre source laser, obtenue par doublage en fréquence dans un cristal de BBO. Afin de pouvoir détecter l'émission de fluorescence, très faible, il est nécessaire de supprimer, à l'aide de filtres colorés, la lumière transmise ou diffusée provenant du laser. Ce filtrage ne permet pas d'observer la fluorescence excitonique située vers 375 nm lorsque l'excitation est très proche, à 360 nm . La figure 5. 6(a) montre une image typique en trois dimensions (intensité de fluorescence en fonction du retard et de la longueur d'onde) de l'évolution de la fluorescence de l'échantillon (A) de ZnO (grand bâtonnet, en présence de méthanol) excité à 360 nm . Cette émission est principalement constituée d'une bande centrée vers 410 nm , en accord avec les observations faites à partir des spectres de fluorescence stationnaires (voir figure 2.25 du chapitre 2).

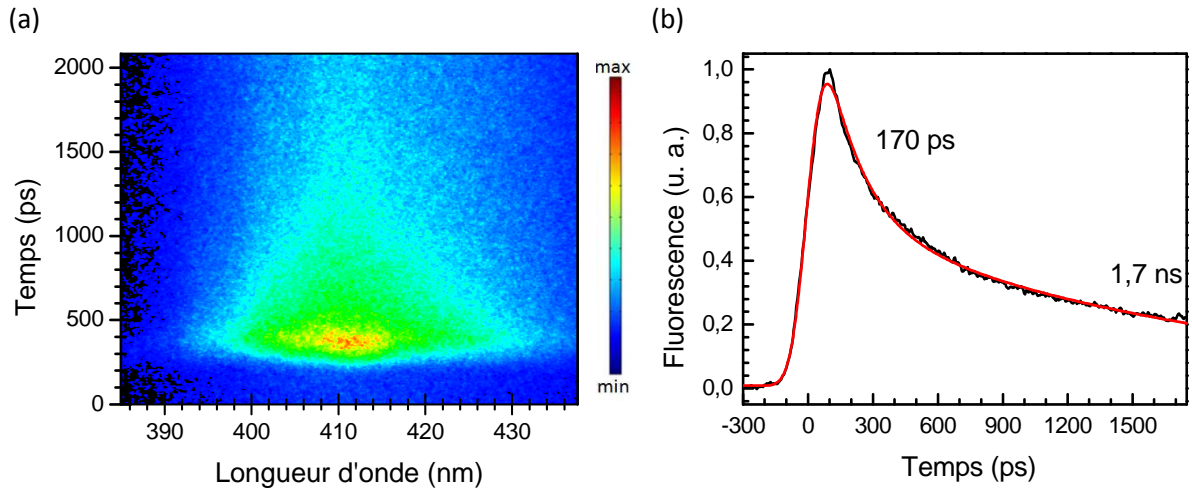


Figure 5. 6 : (a) Image spectro-temporelle de l'émission de fluorescence obtenue avec l'échantillon (A) de ZnO (grands bâtonnets dans AOT avec méthanol) excitée à 360 nm. (b) Cinétique de l'émission de l'échantillon (A) de ZnO (grands bâtonnets dans AOT avec méthanol, excitée à 360nm) intégrée sur sa largeur spectrale d'émission accompagnée d'un ajustement modélisé par un déclin bi-exponentiel représenté par la courbe rouge (équations 5.5 et 5.6).

Cette bande d'émission violette provient de l'émission radiative des nanoparticules de ZnO mais aussi d'une bande d'émission Raman attribuable à l'eau ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$) qui coïncide spectralement avec le centre de l'émission de fluorescence. L'émission Raman n'étant présente que pendant la durée de l'excitation, elle fait apparaître un déclin plus prononcé aux temps courts du signal lumineux émis, comme le montre la figure 5. 6(b) qui représente la dynamique de l'émission de l'échantillon après intégration spectrale de 390 nm à 440 nm. Notons que le temps de montée du signal, d'environ 120 ps dans le cas présent, correspond à la résolution temporelle de notre caméra à balayage de fente limitée ici par nos conditions d'utilisation.

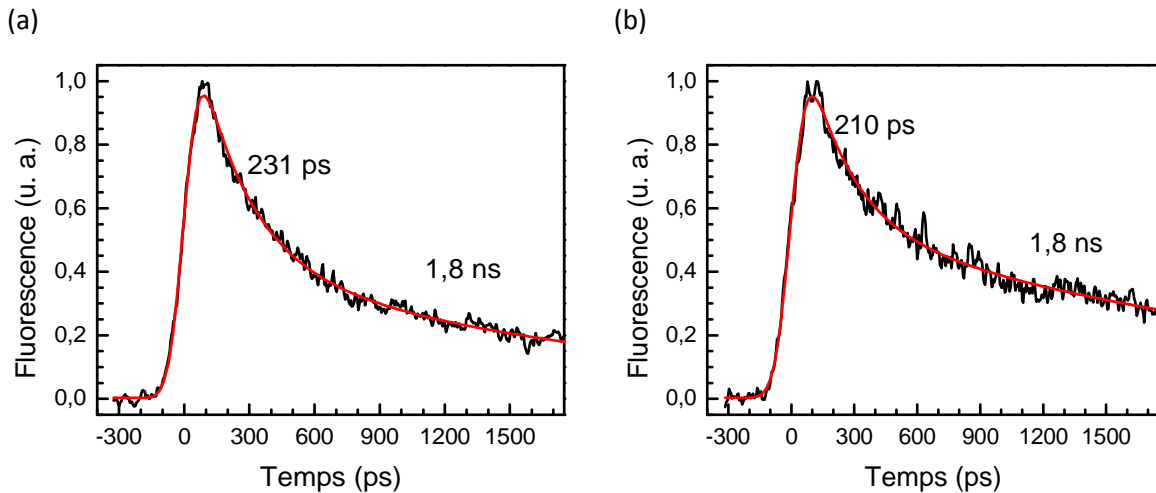


Figure 5. 7 : Cinétiques de l'émission de l'échantillon (A) de ZnO obtenue à 400 nm (a) et à 430 nm (grands bâtonnets dans AOT avec méthanol excités à 360 nm) accompagnées d'un ajustement modélisé par un déclin bi-exponentiel représenté par les courbes rouges (équation 5.5 et 5.6).

Afin de s'affranchir des effets de l'émission Raman sur la détermination des temps caractéristiques du déclin de l'émission fluorescence, nous avons représenté sur la figure 5. 7 les cinétiques obtenues aux extrémités de la bande d'émission. Celles-ci peuvent être modélisées par un déclin bi-exponentiel (équations 5.5 et 5.6) caractérisé par un premier temps $T_1^{\text{ZnO}} \approx 220\text{ ps}$, variant

légèrement avec la position spectrale, et d'un temps plus long $T_2^{ZnO} \approx 1,8 \text{ ns}$. Ces deux temps caractéristiques peuvent être attribués à la recombinaison des excitons libres du ZnO pour le temps le plus court et à la recombinaison d'excitons piégés de diverses natures pour le temps long (recombinaison d'un électron libre de la bande de conduction avec un trou piégé par un défaut ou d'un électron piégé avec un trou libre, ou encore d'un électron piégé avec un trou piégé (transition entre niveaux de défauts)) (figure 5. 8)[39].

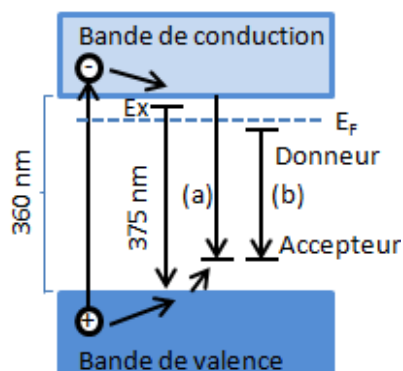


Figure 5. 8 Illustration du diagramme de bande de ZnO. Les porteurs libres photo-cr  s peuvent se recombinaier soit vers des excitons libres (  mission centrée autour de 390 nm), soit vers des niveaux d'excitons piégés localisés dans la bande interdite par différents mécanismes : recombinaison d'un électron de la bande de conduction vers un trou localisé sur un accepteur, recombinaison entre un électron piégé avec un trou piégé (  mission centrée autour de 550 nm) [39].

L'image de la fluorescence obtenue avec les grands bâtonnets de ZnO dans la solution d'AOT sans ajout de méthanol, excitée à 360 nm , est représentée sur la figure 5. 9. L'émission observée montre une large bande d'émission comme celle d  j observée avec les mesures d'émission stationnaire représentée sur la figure 2. 25 (chapitre 2, section II.4).

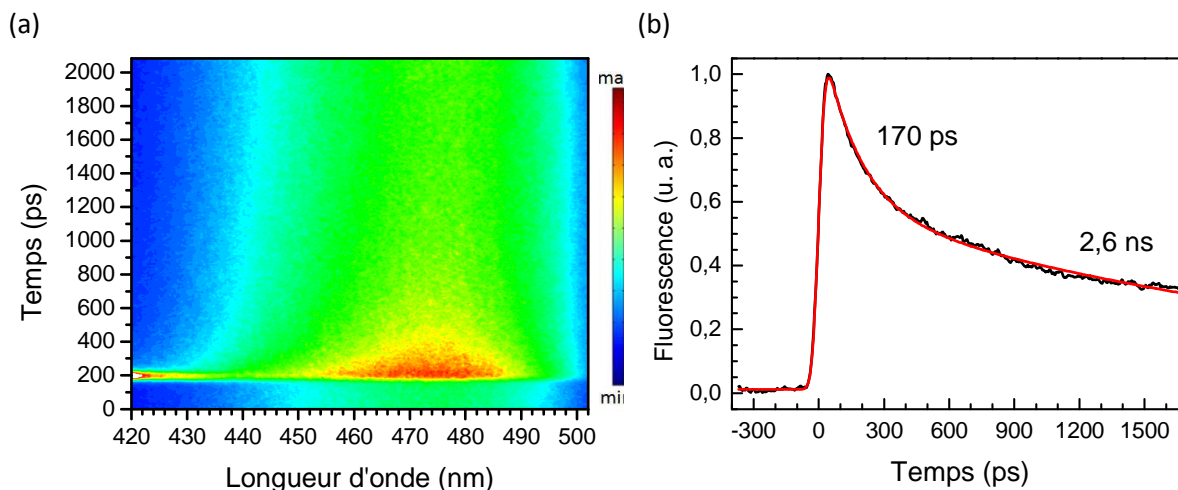


Figure 5. 9 : (a) Image spectro-temporelle de l'émission de fluorescence obtenue avec l'échantillon (A) de ZnO excitée à 360 nm (grands bâtonnets dans AOT sans méthanol). (b) Cinétique de l'émission de l'échantillon (A) de ZnO (grands bâtonnets dans AOT sans méthanol, excitée à 360 nm) intégrée sur sa la largeur spectrale de l'émission. La courbe rouge représente un ajustement modélisé par un déclin bi-exponentiel (  quation 5.5 et 5.6).

On remarque que la bande d'émission apparait vers 440 nm , mais qu'elle est aussi coupée au-dessus de 500 nm environ en raison de l'utilisation de filtres colorés dans notre montage expérimental pour réduire au maximum la lumière provenant du faisceau laser (fondamental et harmonique). Cette

bande d'émission bleu-verte, qui disparaît en présence de méthanol (figure 5.6a), peut être principalement attribuée à des défauts en surface liés à des défauts d'oxygène [40-44]. La cinétique de l'émission, intégrée de 400 nm à 500 nm, est approximée par un déclin bi-exponentiel de temps caractéristique $T_1^{ZnO} \approx 170 \text{ ps}$ et $T_2^{ZnO} \approx 2,6 \text{ ns}$ (équations 5.5 et 5.6).

I.2 Etude des nanoparticules d'argent

L'étude de la dynamique de relaxation des nanoparticules d'argent seules est nécessaire pour comprendre le comportement dynamique des nano-hybrides ZnO-Ag. Elle servira de référence pour analyser une dynamique électronique modifiée par la présence du ZnO. La dynamique de relaxation des nanoparticules d'argent étant principalement gouvernée par la relaxation électron-phonon τ_{e-ph} sur l'échelle de temps de notre expérience, nous avons mesuré τ_{e-ph} pour plusieurs longueurs d'onde. Les nanoparticules d'argent ont été obtenues par la dissolution de la partie ZnO des échantillons d'hybrides (hA) ZnO-Ag (chapitre 2 sections II.4). Sur la figure 5. 10 sont présentées deux courbes normalisées correspondant aux signaux obtenus sur ces particules d'argent, en régime de faible perturbation, pour deux longueurs d'onde ($\lambda = 360 \text{ nm}$ en noir et $\lambda = 380 \text{ nm}$ en vert). Ces deux longueurs d'onde ont été choisies en prévision des mesures réalisées sur les nano-hybrides, car elles correspondent à des excitations avec une énergie de photon située soit au dessus du gap, soit en-dessous du gap de ZnO.

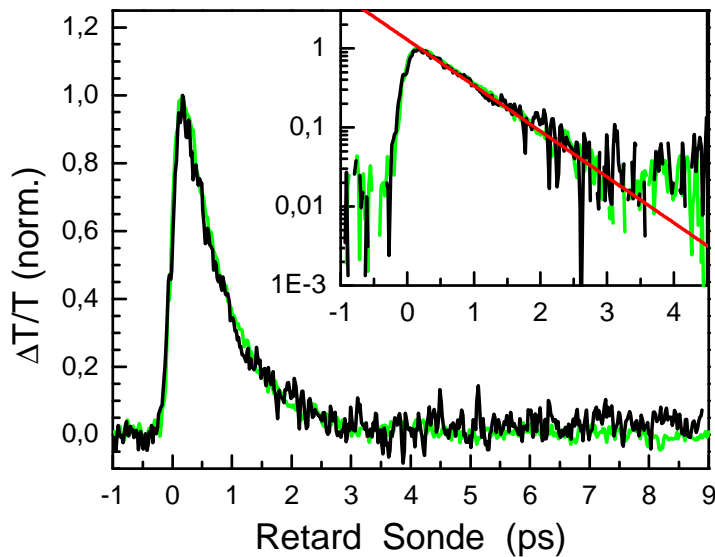


Figure 5. 10 Changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé d'un échantillon de nanoparticules d'argent issues de la dissolution du ZnO d'un échantillon de particules hybrides (hA), pour deux longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$ (courbe noire) et $\lambda = 380 \text{ nm}$ (courbe verte). En encart est présenté le même résultat sur échelle logarithmique. La courbe rouge correspond à un ajustement ($\tau_{e-ph} = 750 \text{ fs}$).

Nous observons, pour ces deux longueurs d'onde, un temps de décroissance identique $\tau_{e-ph} \approx 750 \text{ fs}$. Cependant, nous constatons que ce temps est plus faible que celui attendu d'après les travaux publiés dans la référence [45] qui montrent la dépendance en taille du temps de relaxation électron-phonon dans les sphères d'argent. Nous trouvons ainsi un temps correspondant à une sphère de diamètre $D = 8 \text{ nm}$, or d'après les images TEM, nous mesurons des tailles de l'ordre de 12 nm. Ceci peut s'expliquer par la forme ellipsoïdale de nos nanoparticules d'argent, donc non sphériques, qui peut affecter la dynamique des échanges, comme cela a été observé dans les nano-

triangles d'argent (chapitre 3). La figure 5. 11 présente les mesures de temps électron-phonon effectuées pour diverses longueurs d'onde dans ces nanoparticules d'argent seules. Nous observons un temps de décroissance de $\tau_{e-ph} = 750 \text{ fs}$, indépendant de la longueur d'onde, ce qui était attendu conformément à des études précédentes [45].

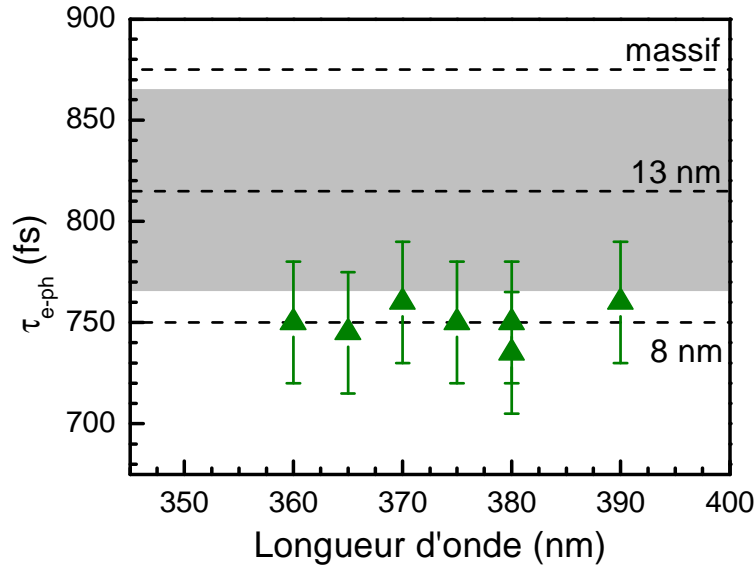


Figure 5. 11 : Temps de relaxation électron-photon τ_{e-ph} (triangles verts) mesurés dans un échantillon de nanoparticules d'argent obtenu par dissolution du ZnO d'un échantillon hybride (hA). Les tirets représentent les temps mesurés dans les sphères d'argent pour des diamètres de 8 et 13 nm [45], ainsi que dans film d'argent massif. La zone hachurée correspond à l'erreur mesurée sur le temps de relaxation électron-phonon d'une sphère de 13 nm[45].

II. Dynamique électronique des nano-systèmes hybrides ZnO-Ag

Après avoir caractérisé les dynamiques de relaxation électronique dans les particules de ZnO seul et d'argent seul, nous allons à présent étudier le comportement dynamique des nano-hybrides ZnO-Ag.

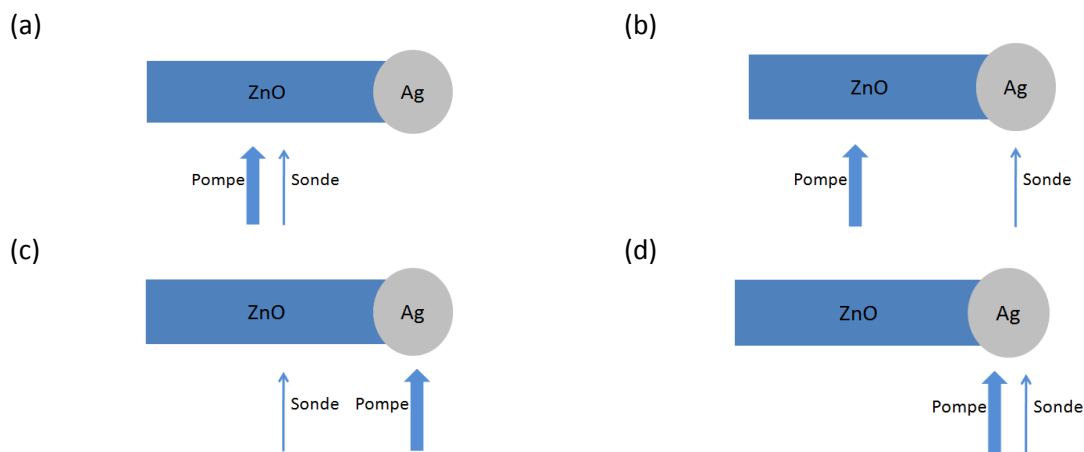


Figure 5. 12 Schéma des différentes possibilités de pompe et de sonde lors d'expériences résolues en temps. L'impulsion de pompe va exciter soit la particule de ZnO, soit la particule d'argent et l'impulsion de sonde, après excitation de la particule hybride, va sonder soit le semi-conducteur (excité ou non) soit la particule d'argent (excitée ou non).

Nous avons réalisé des mesures en régime de faible perturbation avec notre dispositif expérimental en configuration $2\omega/2\omega$, afin de pomper et sonder la partie « bâtonnet de ZnO » et la partie « particule d'argent », ainsi qu'en configuration $\omega/2\omega$, afin de ne pomper que la particule d'argent et sonder les deux composants. Ces différentes possibilités sont représentées schématiquement sur la figure 5. 12. Nous avons également effectué des mesures de fluorescence résolues en temps de manière à observer la luminescence sur des échelles de temps longues.

II.1 Dynamique de ZnO-Ag en configuration $2\omega/2\omega$

Dans cette configuration où nous excitons et sondons à la fois la partie ZnO et la partie argent, nous nous attendons, s'il n'y a pas d'effet de couplage entre les deux parties, à un comportement semblable à l'addition des comportements individuels de chacune des parties du nano-hybride. Dans la configuration $2\omega/2\omega$, et pour des énergies de photons supérieures à celle du gap de ZnO, un photon de l'impulsion excitatrice de pompe peut être absorbé par la partie ZnO ou par la partie métallique de l'hybride mais aussi par les nano-bâtonnets de ZnO résiduels dans la solution (rendement de synthèse de l'ordre de 40%). Les signaux observés seront donc une mesure d'ensemble provenant de la superposition des différentes réponses associées à ces différentes excitations.

II.1.1 Dynamique aux temps longs

Un signal typique obtenu sur une échelle de temps longue avec un échantillon de particules hybrides (hA) en configuration $2\omega/2\omega$, pour une longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$, est représenté par la courbe bleue de la figure 5. 13.

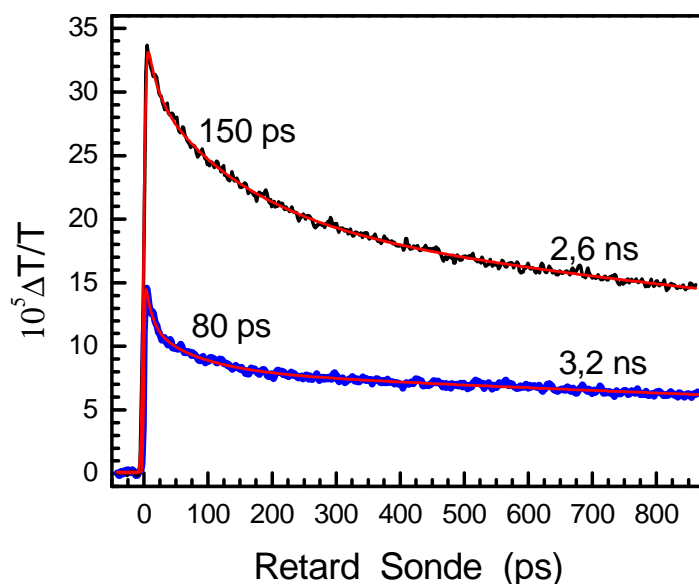


Figure 5. 13 : Changements de transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon de particule hybride (hA) (courbe bleue) et d'un échantillon (A) de ZnO (courbe noire), excités à la longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$, en configuration $2\omega/2\omega$. Les ajustements par des déclin bi-exponentiels de la réponse temporelle sont représentés en traits pleins rouges avec leurs temps caractéristiques indiqués sur la courbe.

Cette figure montre à la fois les signaux obtenus avec les hybrides (hA) (grands bâtonnets, sans méthanol, courbe bleue) et ceux obtenus avec un échantillon (A) de ZnO (courbe noire). La

comparaison de la dynamique de relaxation des hybrides avec celle de ZnO nous révèle des différences de temps de relaxation. En effet, dans l'échantillon (hA), nous obtenons un premier temps T_1^h de l'ordre de 80 ps issu de l'ajustement et un second temps $T_2^h \approx 3.2\text{ ns}$, alors que dans l'échantillon (A) de ZnO nous obtenons $T_1^{ZnO} \approx 150\text{ ps}$ et $T_2^{ZnO} \approx 2.6\text{ ns}$. Notons également que sur cette échelle de temps (environ 1 ns), les dynamiques électroniques (relaxation électron-phonon τ_{e-ph} et ZnO aux temps courts T_0^{ZnO}) qui se déroulent sur des temps beaucoup plus courts ne sont pas résolues. Les relaxations observées ici étant liées aux transitions du ZnO, nous pouvons considérer que la diminution du temps T_1 et l'augmentation du temps T_2 sont très probablement la conséquence directe de la présence de la particule d'argent sur le ZnO. Elle induit une modification des voies radiatives et non radiatives empruntées lors de la désexcitation électronique de la partie ZnO de l'échantillon hybride. Nous remarquons également, pour les particules hybrides, une prédominance en amplitude de la composante longue du signal.

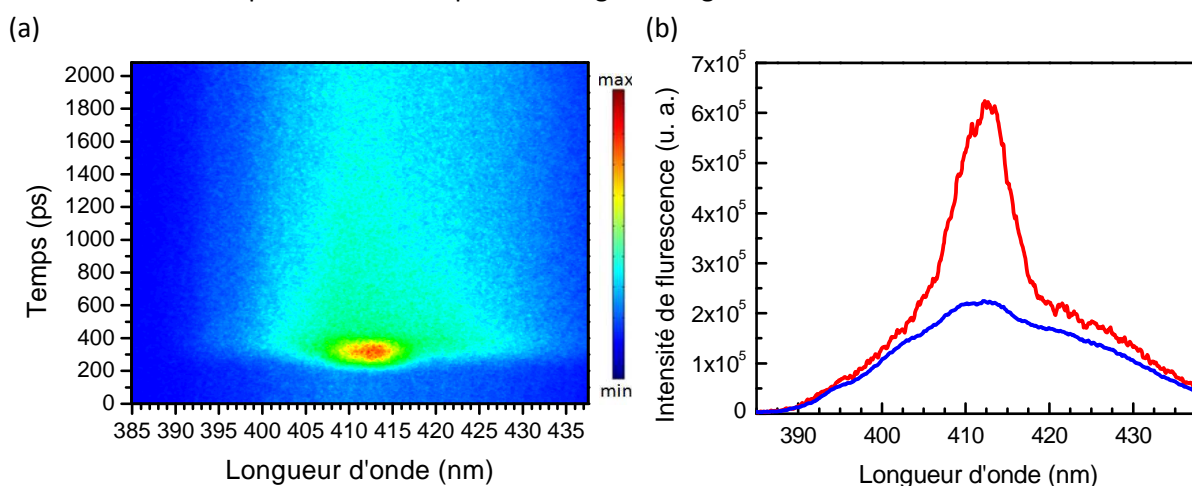


Figure 5. 14 : (a) Image spectro-temporelle de l'émission de fluorescence de l'échantillon de ZnO-Ag (A) excitée à 360 nm . (b) Profils spectraux obtenus à partir de l'image spectro-temporelle de l'émission de fluorescence de l'échantillon de ZnO-Ag (hA) excité à 360 nm , aux temps courts (en trait rouge) et intégré sur toute la durée de l'émission (courbe bleue). On note la présence marquée de l'émission Raman centrée vers 413 nm .

Nous avons tenté de déceler cette modification de la dynamique de relaxation en effectuant des mesures de fluorescence résolues en temps sur l'échantillon de particule hybride (hA). Sans grande surprise, elles montrent une émission similaire à celle des bâtonnets de ZnO seuls représentée sur la figure 5. 6(a), avec des temps caractéristiques comparables (voir figure 5. 6(b)). Nous pouvons facilement en déduire que l'émission observée provient principalement des bâtonnets de ZnO résiduels présents dans la solution, les nano-hybrides ne présentant pas d'émission notable suite au quenching induit par la présence de l'argent. La réduction de la concentration des entités ZnO fluorescentes dans la solution se traduisant également par la présence plus marquée de l'émission Raman de l'eau centrée vers 413 nm ($\sim 3300\text{ cm}^{-1}$), comme attestent les figures 5. 14(a) et 5. 14(b) qui représentent respectivement l'image de la fluorescence obtenue avec les particules hybrides (hA) excitées à 360 nm et le spectres d'émission obtenus aux temps courts (pendant l'émission Raman) et sur toute la durée de l'émission.

II.1.2 Dynamique aux temps courts

Nous nous sommes également intéressés à la dynamique de la relaxation électronique dans les particules de ZnO sur des échelles de temps beaucoup plus courtes (de l'ordre de celle

correspondant à la dynamique de relaxation électron-phonon). Un signal typique obtenu sur cette échelle de temps avec un échantillon d'hybrides (hA) en configuration $2\omega/2\omega$, et pour une longueur d'onde $\lambda = 360 \text{ nm}$ est représenté par la courbe noire de la figure 5. 15. La montée du signal observée sur cette figure peut être attribuée à l'excitation du ZnO des nano-hybrides et des bâtonnets de ZnO résiduels mais aussi à celle de l'argent. Elle est suivie d'une décroissance exponentielle rapide (inférieure à 3 ps), semblable à la relaxation électron-phonon observée précédemment dans les particules d'argent, superposée au déclin beaucoup plus lent de la dynamique de relaxation électronique des entités ZnO discutée au paragraphe II.1.1.

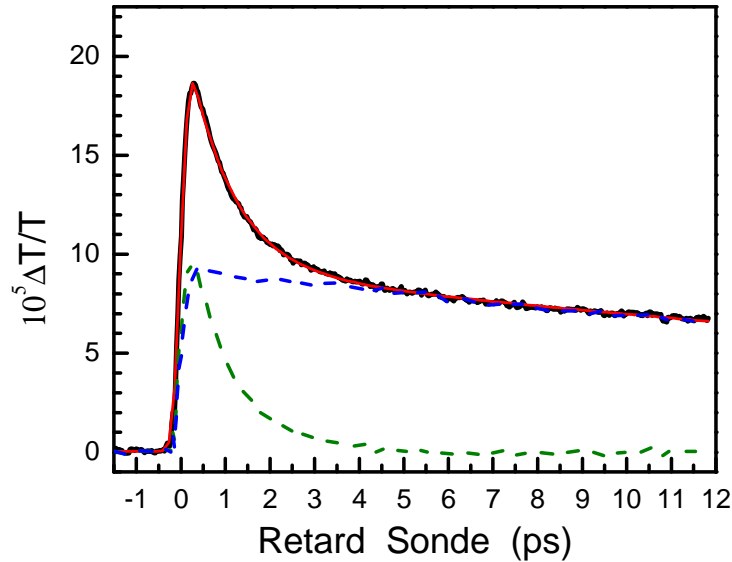


Figure 5. 15 Changement de transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon de particule hybrides (hA) pour une longueur d'onde de $\lambda = 360 \text{ nm}$ (courbe noire) avec son ajustement modélisé par un déclin bi-exponentiel. Les courbes bleues et vertes représentent les deux dynamiques de relaxation, lente et rapide, extraites de la courbe expérimentale.

L'ajustement des courbes expérimentales (figure 5. 15) par une fonction bi-exponentielle (équations 5.5 et 5.6) permet d'extraire la composante la plus rapide du signal (courbe verte), a priori attribuable à l'argent, et celle plus lente du ZnO (courbe bleue). On notera que dans cet ajustement, nous négligeons les dynamiques très rapides liées à la relaxation des électrons excités vers le bas de la bande de conduction qui s'opère dans les tous premiers instants après l'excitation du semi-conducteur par un photon d'énergie supérieure à celle du gap. Nous pouvons ainsi extraire un temps de relaxation ($\tau_{relax} \approx 1 \text{ ps}$) pour la composante rapide du signal assimilable a priori à la dynamique électron-phonon de l'argent. Cependant, nous constatons que ce temps est particulièrement élevé puisqu'il est supérieur au temps caractéristique obtenu dans un film métallique ($\tau_{e-ph}^{film} = 875 \text{ fs}$). Cette différence sera étudiée par la suite dans ce paragraphe. D'autre part, en comparant le temps long observé dans les hybrides à celui des bâtonnets de ZnO, on remarque comme précédemment que le déclin est plus prononcé dans les hybrides. Cette différence est bien visible sur la figure 5. 16 qui représente, pour une longueur d'onde de $\lambda = 360 \text{ nm}$, le signal normalisé d'un échantillon (A) de ZnO (courbe noire) et celui obtenu pour l'échantillon de particule hybride (hA) après avoir effectué une soustraction de l'ajustement mono-exponentiel rapide de la courbe expérimentale (courbe bleue). Nous avons extrait un temps de relaxation $T_1^h \sim 35 \text{ ps}$ pour l'échantillon hybride ZnO-Ag, plus faible que le temps $T_1^{ZnO} \sim 150 \text{ ps}$ obtenu pour l'échantillon de nanoparticules de ZnO seul.

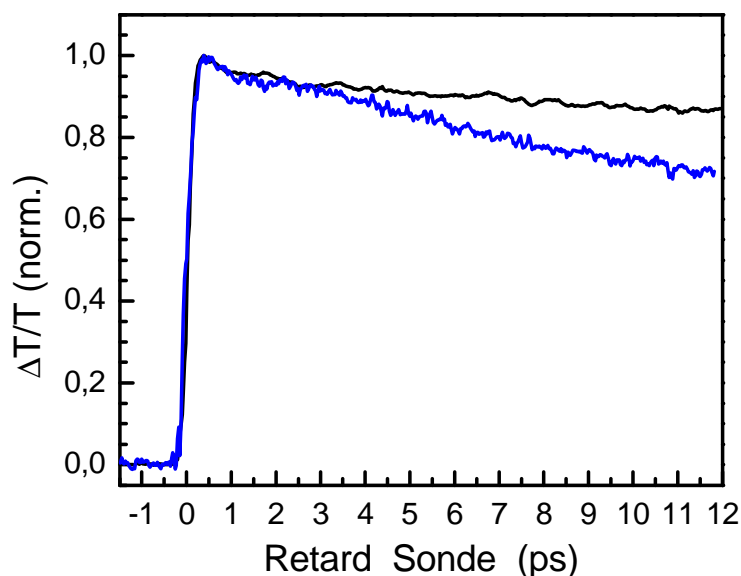


Figure 5. 16 Changement de transmission $\Delta T/T$ normalisé d'un échantillon (A) de ZnO seul pour une longueur d'onde de $\lambda = 360 \text{ nm}$ (courbe noire) et d'un échantillon de particule hybride (A) dont le signal de la composante aux temps courts a été soustraite (courbe bleue).

Ce temps T_1^h , mieux défini par cette mesure aux temps courts, avait été estimé à environ 80 ps précédemment avec un simple ajustement bi-exponentiel, la dynamique de relaxation réelle pouvant être plus complexe.

Comme discuté précédemment, ce déclin plus rapide traduit un processus de recombinaison des paires électron-trou plus rapide qui est la conséquence directe de la présence de la particule d'argent sur le ZnO. Cependant, nos résultats ne permettent pas d'extraire des temps de relaxation spécifiques aux particules hybrides car les signaux mesurés sont des moyennes issues des particules hybrides ZnO-Ag (40%) et des particules de ZnO résiduelles (60%). L'utilisation d'échantillons contenant uniquement des particules hybrides montrerait très certainement des temps caractéristiques encore plus court que ceux observés.

Nous allons maintenant étudier plus précisément la dynamique électronique sur les premières picosecondes après l'excitation, lorsque la relaxation électron-phonon de l'argent (thermalisation du gaz d'électrons vers le réseau de la particule) est prédominante. Nos expériences ont été réalisées dans les trois échantillons de particules hybrides pour différentes longueurs d'onde, en l'occurrence pour $\lambda > \lambda_{gap}$ et $\lambda < \lambda_{gap}$, afin d'observer une possible modification du temps de relaxation avec et sans excitation du semi-conducteur. La dynamique de relaxation a été obtenue en ajustant les différentes courbes expérimentales, par une décroissance bi-exponentielle traduisant la dynamique électronique de la particule d'argent et celle du ZnO. Nous avons ainsi mesuré pour un échantillon de particules hybrides (hA), à une longueur d'onde de $\lambda = 360 \text{ nm}$, le temps de relaxation $\tau_{relax} \approx 1 \text{ ps}$ (figure 5. 15). La figure 5. 17 présente, quant à elle, les résultats des mesures des temps de relaxation τ_{relax} obtenus pour les trois échantillons de particules hybrides ZnO-Ag (hA, hB et hC) en fonction de la longueur d'onde. Nous observons sur la figure 5. 17a, qui montre les temps obtenus avec l'échantillon hybride (hA), que lorsque $\lambda > \lambda_{gap}$, le temps de relaxation est identique à celui mesurée avec des particules d'argent seules obtenues par la dissolution du ZnO (triangles verts).

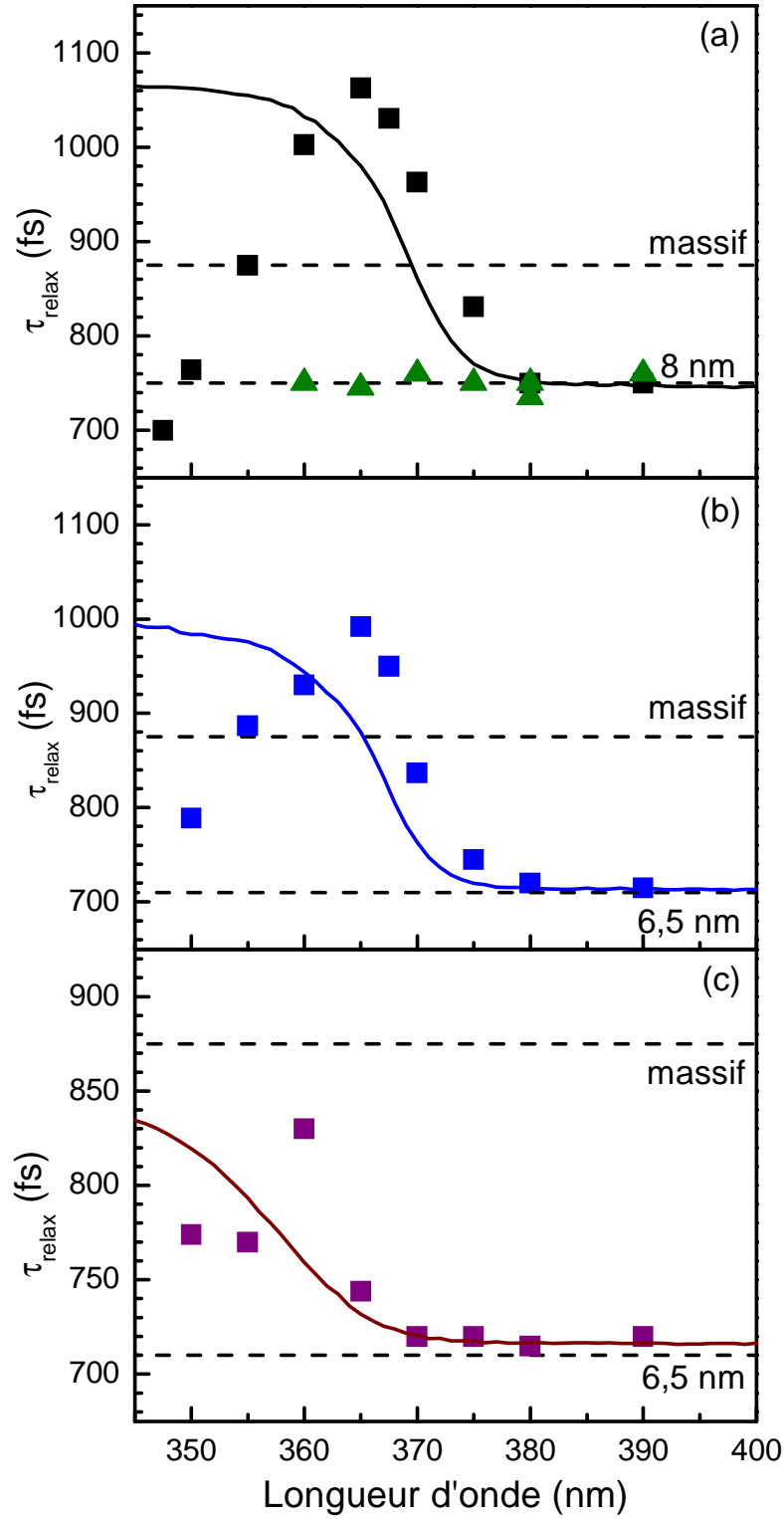


Figure 5. 17 : Evolution du temps de relaxation du signal τ_{relax} mesuré en configuration $2\omega/2\omega$ dans les trois échantillons de particules hybrides (hA) (a), (hB) (b) et (hC) (c) représenté respectivement par les carrés noirs, bleus et violets. Les lignes noire (échelle arbitraire), bleue et violette représentent les spectres d'extinction des échantillons (A), (B) et (C) de ZnO respectivement. Les triangles verts représentent le temps électron-phonon mesuré dans les particules d'argent seules issues de la dissolution du ZnO dans l'échantillon de particules hybrides (hA). Les tirets noirs représentent le temps électron-phonon τ_{e-ph} mesuré dans les sphères d'argent de diamètres de 6,5 et 8 nm et l'argent massif [45].

Ceci nous indique que pour des énergies de photons inférieures à celle du gap, le comportement dynamique de l'hybride est identique à celui des particules d'argent seules. A ces longueurs d'onde, la présence du ZnO n'a donc aucune influence sur la thermalisation du gaz d'électrons vers le réseau de la particule d'argent. Cependant, lorsque $\lambda \leq \lambda_{gap} = 375 \text{ nm}$, nous observons une augmentation de ce temps de relaxation τ_{relax} qui atteint un maximum pour $\lambda = 365 \text{ nm}$ (1060 fs), valeur nettement supérieure à celle mesurée dans l'argent massif ($\tau_{e-ph} = 875 \text{ fs}$). Cette valeur ne peut donc pas s'expliquer simplement par une modification du confinement à l'échelle nanométrique [45]. Ensuite, pour des longueurs d'onde inférieures à $\lambda = 365 \text{ nm}$, nous observons un retour du temps de relaxation vers la valeur obtenue dans les particules d'argent seules. Ce comportement inattendu est dû à la présence du semi-conducteur car, pour les mesures obtenues avec $\lambda < \lambda_{gap}$, aucune variation de ce temps n'a été observée dans les particules d'argent seules. De plus, nous remarquons que l'évolution de ce temps de relaxation est similaire à celle de l'amplitude du signal du plateau mesurée dans les grands bâtonnets de ZnO seuls (figure 5. 4), où nous observons une augmentation du signal jusqu'à la longueur d'onde de $\lambda = 365 \text{ nm}$ puis une chute du signal. Sur la figure 5. 17(b) et (c) sont présentés les temps mesurés dans les particules hybrides (hB) (petit bâtonnets de ZnO) et (hC) (nano-sphères de ZnO). Nous observons le même comportement de la cinétique de décroissance du signal, mais décalé en longueur d'onde en raison du décalage vers le bleu du gap du ZnO lorsque la taille de la nanoparticule diminue suffisamment pour faire apparaître des effets de confinement. De plus, nous remarquons que l'amplitude de la variation du temps de relaxation est moins importante pour l'échantillon de particules hybrides (hC).

II.2 Dynamique de ZnO-Ag en configuration $\omega/2\omega$

II.2.1 Mise en évidence d'un transfert de charge du métal vers le semi-conducteur

Nous avons mis en évidence des modifications importantes de la relaxation aux temps courts, sondée au voisinage du gap, attribuées à la présence du ZnO. Cependant les expériences de spectroscopie en configuration $2\omega/2\omega$ n'ont pas permis de préciser l'origine de cet effet car, dans cette configuration, nous excitons soit le semi-conducteur soit la particule d'argent, et nous sondons également l'un ou l'autre des deux composants, sans possibilités de discrimination. Nos expériences étant des mesures d'ensembles, nous observons un signal contenant les quatre possibilités représentées sur la figure 5. 12. Afin de pouvoir discriminer certains cas, nous avons effectué des expériences en configuration $\omega/2\omega$ en régime de faible perturbation, pour différentes longueurs d'onde, afin de n'exciter que la particule d'argent et de sonder soit le ZnO, soit l'argent. Des expériences dans cette configuration ont aussi été effectuées avec les échantillons de ZnO, mais aucun signal n'a pu être observé. Cela s'explique de façon assez naturelle par le fait que l'énergie de photon de l'impulsion de pompe est inférieure à celle du gap ($\lambda_p \gg \lambda_{gap}$), ce qui ne permet pas la création d'une excitation électronique dans le semi-conducteur. L'absence de signal montre aussi que l'intensité de l'impulsion pompe est insuffisante pour induire une absorption bi-photonique. Par contre, dans les échantillons de particules hybrides, nous avons pu obtenir un signal que nous avons attribué logiquement à l'excitation initiale de la partie métallique. Sur la figure 5. 18 sont présentés les changements de transmission $\Delta T/T$ dans l'échantillon de particules hybrides (hA) pour différentes longueurs d'onde. Pour certaines d'entre elles, (en particulier pour $\lambda = 365 \text{ nm}$), nous observons l'apparition d'un signal non nul aux temps longs, qui peut être attribué à l'occupation d'un état électronique du bas de la bande de conduction par un électron injecté dans le semi-conducteur. Cette occupation se traduit

par une diminution de l'absorption à cette énergie, c'est-à-dire à une augmentation de la transmission de l'échantillon. Nous remarquons que cet état électronique dans le ZnO est particulier car c'est à cette même longueur d'onde ($\lambda = 365 \text{ nm}$) que nous observons aussi la plus forte amplitude du signal dans les bâtonnets de ZnO en configuration $2\omega/2\omega$ (figure 5. 4), mais également la plus forte variation du temps de relaxation mesuré aux temps court dans les échantillons hybrides en configuration $2\omega/2\omega$ (figure 5. 17). Ce comportement a également été observé dans l'échantillon de particules hybrides (hB) mais pas dans l'échantillon de particules (hC).

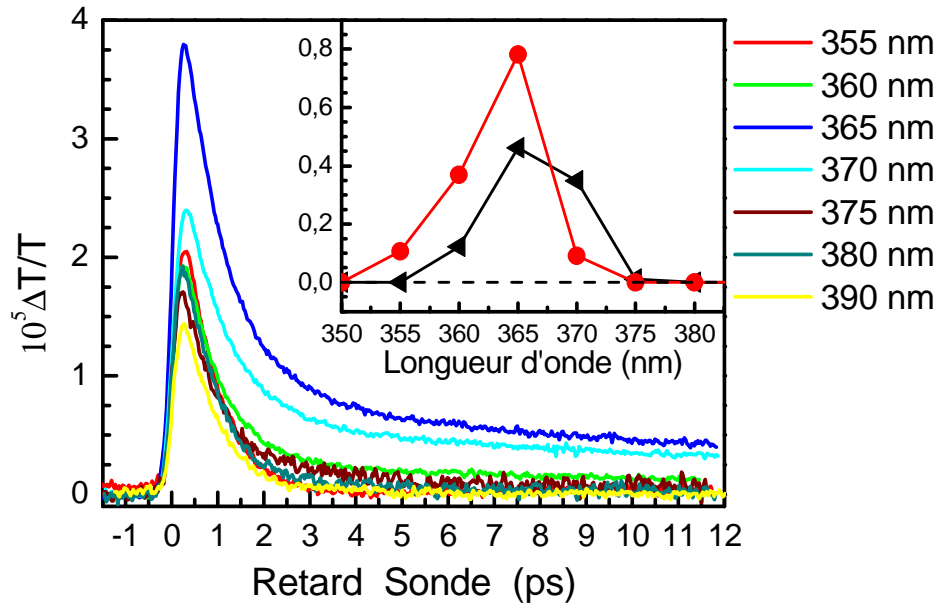


Figure 5. 18 : Variation de transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon hybride (hA) en configuration $\omega/2\omega$ pour différentes longueurs d'onde (puissance de pompe, $P_p = 30 \text{ mW}$). L'encart représente l'amplitude du signal à 10 ps en fonction de λ_{sonde} .

En ajustant les courbes expérimentales par un déclin bi-exponentiel, puis en soustrayant la composante associée à l'argent, nous avons pu extraire le signal du ZnO. Sur la figure 5. 19 est présenté, le signal du ZnO extrait de la courbe expérimentale (courbe rouge) pour une longueur d'onde de $\lambda = 365 \text{ nm}$ en configuration $\omega/2\omega$. Nous mesurons un temps caractéristique $T_1^h \approx 16 \text{ ps}$, différent de celui obtenu en configuration dégénérée $2\omega/2\omega$ (courbe bleue) : $T_1^h \approx 35 \text{ ps}$. Cette différence de temps peut s'expliquer par le fait qu'en configuration $\omega/2\omega$, nous observons uniquement la dynamique électronique de la composante ZnO de la particule hybride, alors qu'en configuration dégénérée $2\omega/2\omega$, nous observons une moyenne des dynamiques électroniques du ZnO seul et du ZnO ayant la particule d'argent à sa surface. En effet, en tenant compte de la proportion de particules hybrides (40%) contenues dans la solution, nous arrivons à retrouver la dynamique du ZnO obtenue en configuration $2\omega/2\omega$ (courbe bleue), en effectuant la somme du signal obtenu dans les bâtonnets de ZnO seuls normalisé (courbe noire), multiplié par un facteur 0.6, avec celui obtenu aux temps longs extrait de l'ajustement de la courbe expérimentale obtenue en configuration $\omega/2\omega$ (courbe rouge), que l'on multiplie par un facteur 0.4 (courbe verte). Ce résultat tend à prouver que l'accélération de la dynamique électronique de relaxation observée dans les particules hybrides, en configuration $2\omega/2\omega$, ($T_1^h \approx 35 \text{ ps}$ dans les hybrides et environ $T_1^{ZnO} \approx 150 \text{ ps}$ dans le ZnO) peut être attribuée à la relaxation d'un électron en bas de bande de conduction

(transféré de la partie argent vers la partie ZnO de l'hybride), par d'autres voies de recombinaison que celles observées dans le ZnO.

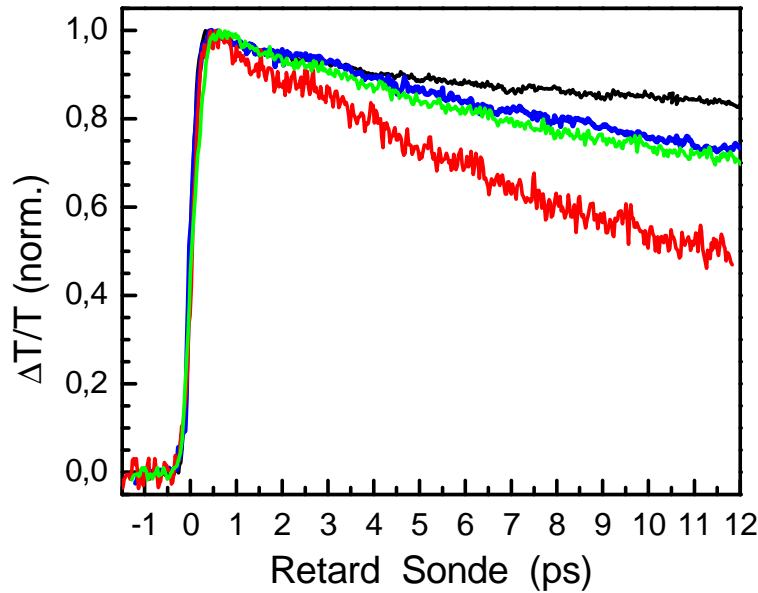


Figure 5. 19 : Variations de transmission $\Delta T/T$ normalisées d'un échantillon de ZnO (A) (courbe noire) et de particules hybrides (hA) obtenues après soustraction de la relaxation aux temps courts extraite de l'ajustement numérique, en configuration $2\omega/2\omega$ (courbe bleue) et en configuration $\omega/2\omega$ (courbe rouge) pour une longueur d'onde de sonde $\lambda_s = 365 \text{ nm}$. La courbe verte représente le signal correspondant à une combinaison linéaire du signal en noir (coefficient 0.6) et du signal en rouge (coefficient 0.4).

II.2.2 Effet du transfert de charge sur la dynamique des interactions électroniques des systèmes ZnO-Ag

Nous avons observé, lors des expériences en configuration $\omega/2\omega$ la signature d'un transfert d'électrons de la particule d'argent vers le bâtonnet de ZnO. Nous allons à présent étudier la dynamique aux temps courts (gouverné à priori par la relaxation électron-phonon) en fonction de la longueur d'onde de sonde afin d'observer la possible modification du temps de décroissance du signal, afin de comparer les résultats aux expériences en configuration $2\omega/2\omega$. Sur la figure 5. 20 est présenté le bilan des temps mesurés pour différentes longueurs d'onde en configuration $2\omega/2\omega$ et $\omega/2\omega$ pour les trois échantillons de particules hybrides (hA), (hB) et (hC). En configuration $\omega/2\omega$, lorsque nous sondons l'échantillon de particules hybrides (hA) hors du gap ($\lambda > \lambda_{gap}$), nous obtenons le même temps de relaxation que celui obtenu dans les particules d'argent et dans les particules hybrides en configuration $2\omega/2\omega$, c'est-à-dire $\tau_{e-ph} \approx 750 \text{ fs}$. Puis, lorsque nous sondons dans le gap du ZnO, nous observons également une augmentation de ce temps, qui atteint une valeur maximale, de manière semblable aux observations faites en configuration $2\omega/2\omega$. Ensuite nous observons une chute décalée en longueur d'onde par rapport aux mesures $2\omega/2\omega$. Ce comportement de la dynamique aux temps courts, assimilable à la relaxation électron-phonon, est surprenant car il devrait être indépendant de la longueur d'onde de sonde dans les particules métalliques, qu'il y ait transfert de charge ou non. En effet, d'une part nous pouvons supposer que la dynamique de relaxation dans l'argent due aux électrons libres est peu influencée par l'absence d'un électron transféré, et d'autre part, si le transfert de charge a un impact, il ne devrait être que faiblement dépendant de λ_p entre 710 et 800 nm.

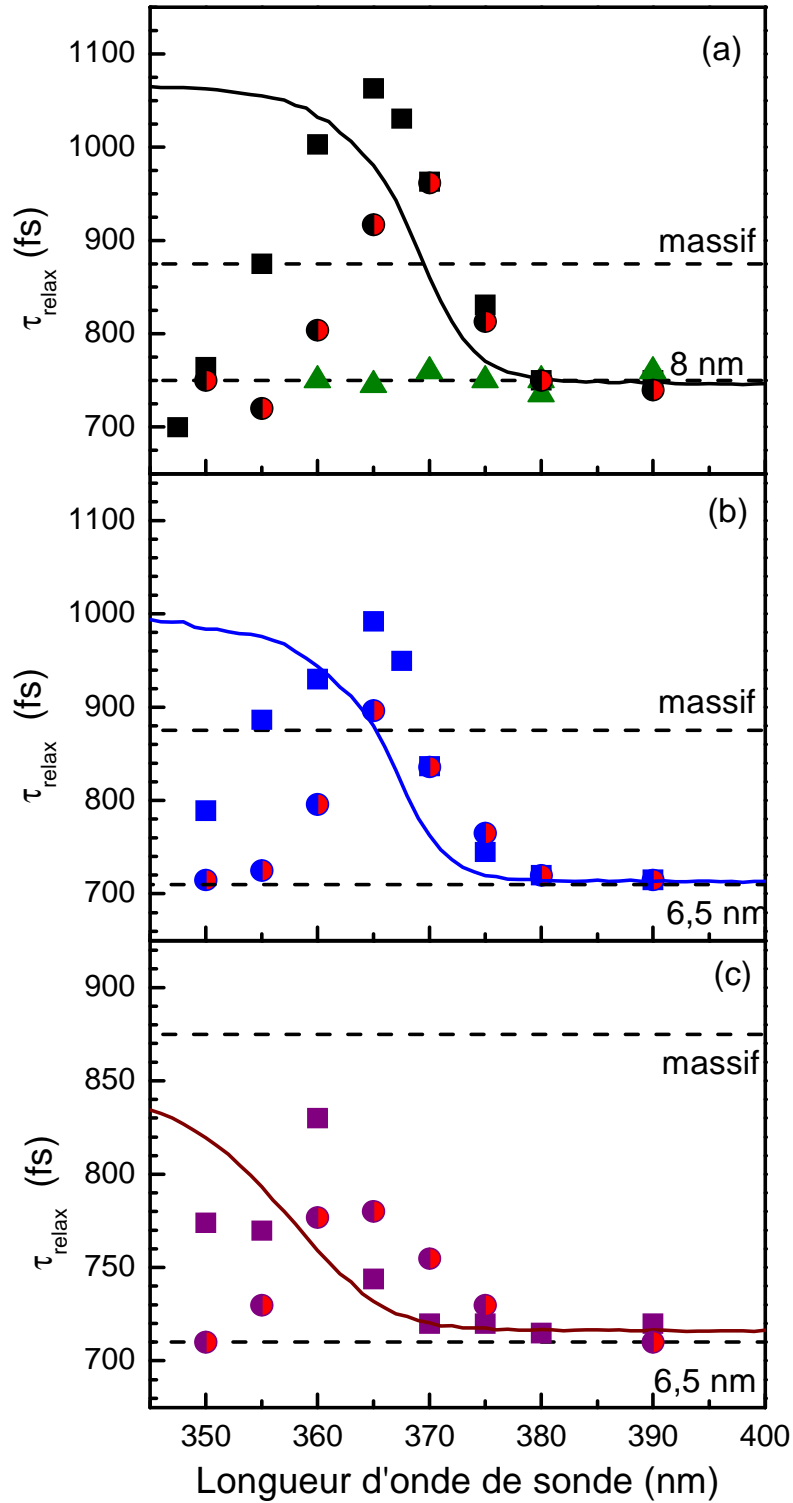


Figure 5. 20 : Evolution du temps de relaxation τ_{relax} du signal mesuré dans les trois échantillons de particules hybrides (hA) (a), (hB) (b) et (hC) (c) représenté respectivement par les carrés noirs, bleus et violets en configuration $2\omega/2\omega$ et par les cercles bicolores en configuration $\omega/2\omega$. Les lignes pleines représentent les spectres d'extinction des échantillons de ZnO (A), (B) et (C) (échelle arbitraire). Les triangles verts représentent le temps τ_{e-ph} mesuré dans les particules d'argent seules issues de la dissolution du ZnO dans l'échantillon de particules hybrides (hA). Les tirets noirs horizontaux représentent le temps τ_{e-ph} mesuré dans les sphères d'argent de diamètre de 6,5 et 8 nm et dans l'argent massif [45].

II.3 Interprétation et discussion

Ces expériences en configuration $\omega/2\omega$, nous apportent des informations complémentaires sur le comportement inhabituel de la décroissance du signal aux temps courts dans les particules hybrides. Le fait de n'exciter que la particule d'argent et d'observer des modifications similaires de la dynamique de relaxation permet d'infirmer certaines hypothèses. Nos résultats mettent en évidence un transfert d'électron de la particule d'argent vers le ZnO. Ce processus est effectivement possible car l'absorption d'un photon de l'impulsion pompe par le métal conduit à la création quasi-immédiate d'un électron chaud ayant un excès d'énergie d'environ 1,5 eV, alors que le travail de sortie du métal $e\Phi_m$ de la barrière de Schottky ZnO-Ag est de l'ordre de 0,9 eV [46].

A partir d'une excitation de faible énergie $\lambda > \lambda_{gap}$ des hybrides, nous avons observé une évolution de l'amplitude du signal aux temps longs, lié à la partie ZnO de l'hybride, similaire à l'augmentation du temps de relaxation aux temps courts (figures 5. 18 et 5. 20). Avec un taux de transfert d'électrons supposé constant quelque soit l'énergie de l'impulsion de pompe utilisée dans nos expériences $\omega/2\omega$ ($710 \leq \lambda_p \leq 800 \text{ nm}$), la dynamique électronique de l'argent ne devrait pas dépendre de la longueur d'onde de sonde, ce qui n'est pas le cas. Par ailleurs, lors du transfert d'un électron, nous supposons que la sonde ne devrait mesurer aucun signal provenant de la particule d'argent, car l'électron chaud produit est transféré en un temps extrêmement court vers le semi-conducteur (de l'ordre de quelques femtosecondes [15]), et n'a donc pas eu le temps d'échanger de l'énergie avec le gaz d'électrons de la particule d'argent. Ainsi la contribution de l'argent dans la dynamique de relaxation ne peut provenir que des particules où il n'y a pas de transfert de charge.

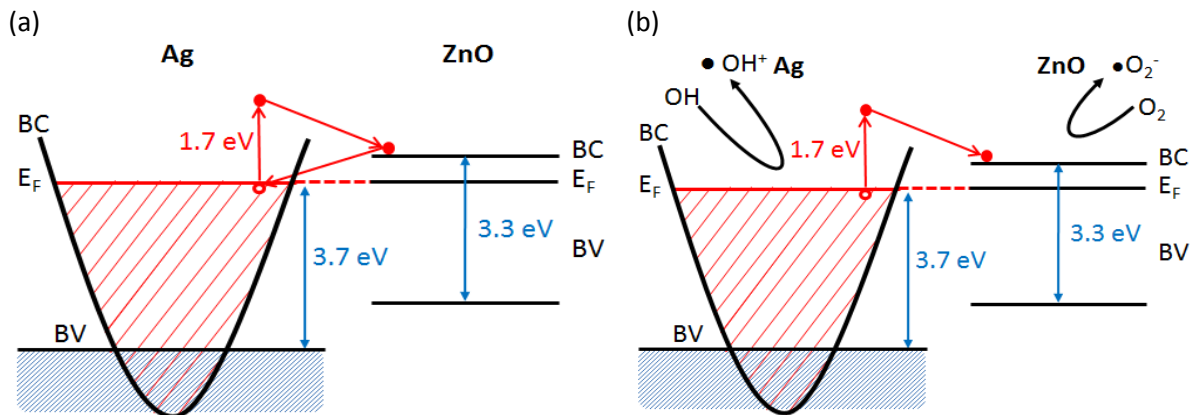


Figure 5. 21 : Représentation schématique du diagramme de bande d'une particule de ZnO-Ag montrant le transfert d'un électron de la particule d'argent vers la bande de conduction du semi-conducteur ainsi que son retour à l'équilibre via une recombinaison avec le trou créé dans la particule d'argent (a) ou par une réaction chimique (b).

De plus, la modification observée du temps de décroissance du signal aux temps courts en fonction de l'énergie de l'impulsion de sonde en configuration $2\omega/2\omega$ et $\omega/2\omega$ nous permet de déduire que la dynamique électronique du système dépend principalement de l'état électronique sondé et non pas de la pompe. L'augmentation progressive de ce temps caractéristique de $\lambda = 380 \text{ nm}$ jusqu'à $\lambda = 365 \text{ nm}$, puis sa diminution jusqu'à $\lambda = 350 \text{ nm}$, peuvent être expliquées par la largeur spectrale des impulsions sonde ($\Delta\lambda \approx 15 \text{ nm}$) qui va alors sonder une bande électronique du ZnO centrée vers 365 nm . Les temps mesurés traduisent à la fois la relaxation électron-phonon (la particule d'argent n'ayant pas transféré de charge) et des mécanismes de relaxation propres à l'électron transféré dans la bande de conduction du ZnO. En configuration $\omega/2\omega$ à la longueur d'onde de sonde $\lambda = 365 \text{ nm}$, nous pouvons décrire la relaxation observée avec trois temps

caractéristiques : τ_{e-ph} correspondant à la dynamique électron-phonon des particules d'argent et deux temps supplémentaires τ_{sup} et T_1^h . Ces deux derniers sont attribués à la relaxation de l'électron transféré dans la bande de conduction du semi-conducteur. Nous pouvons supposer que deux voies de relaxation s'offrent alors à cet électron. Il se désexcite soit en retournant dans la partie métallique d'argent (figure 5. 21a), soit vers un état accessible dans son environnement proche (défaut du ZnO ou environnement liquide) (figure 5. 21b et 5.8). Sur la figure 5. 22 est présenté le signal $\Delta T/T$ obtenu dans un échantillon hybride (hA) en configuration $\omega/2\omega$ pour une longueur d'onde de 365 nm avec une modélisation de la réponse temporelle par un déclin tri-exponentiel (τ_{e-ph} , τ_{sup} et T_1^h) avec τ_{e-ph} fixé à 750 fs (courbe verte). Cette approche permet d'extraire le temps court de relaxation $\tau_{sup} \approx 1.2\text{ ps}$ (courbe violette) et le temps long $T_1^h \approx 18\text{ ps}$ (courbe bleue). Ce dernier est légèrement modifié par rapport à celui extrait par un ajustement bi-exponentiel ($T_1^h \approx 16\text{ ps}$). Nous pouvons associer τ_{sup} et T_1^h aux différents mécanismes de relaxation disponibles pour un électron se trouvant dans la bande de conduction du ZnO, c'est-à-dire, soit au retour de l'électron vers la particule d'argent, soit à des transitions vers des défauts du ZnO (surface, interface avec le métal, volume) ou à une réaction chimique impliquant des molécules et des ions de l'environnement liquide.

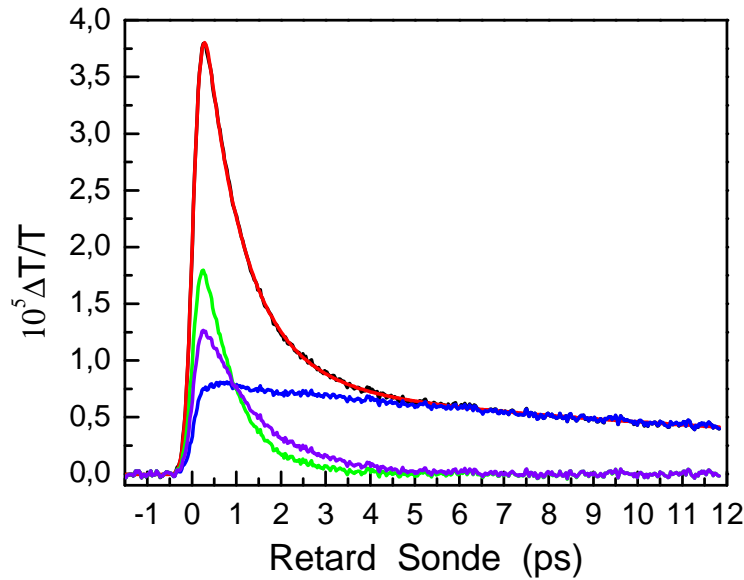


Figure 5. 22 : Changement de transmission $\Delta T/T$ d'un échantillon de particules hybrides (hA) pour une longueur d'onde de $\lambda = 365\text{ nm}$ (courbe noire) en configuration $\omega/2\omega$ avec un ajustement de la réponse temporelle modélisé par un déclin tri-exponentiel (équation 5.5 et 5.6). Les courbes verte, violette et bleue représentent respectivement la relaxation électron-phonon τ_{e-ph} de l'argent et les composantes rapide τ_{sup} et lente T_1^h associées à des voies de relaxation de l'électron (provenant de la particule d'argent) de la bande de conduction.

Nous avons analysé de la même manière les différentes courbes expérimentales obtenues avec l'échantillon hybrides (hA) en configuration $\omega/2\omega$ et $2\omega/2\omega$. Nous trouvons des temps τ_{sup} allant de 1 à 2 ps et $T_1^h \approx 18\text{ ps}$. Pour l'échantillon hybride (hB), nous trouvons $1\text{ ps} \leq \tau_{sup} \leq 1.5\text{ ps}$ et $T_1^h \approx 23\text{ ps}$. Les différentes valeurs de τ_{sup} que nous obtenons peuvent s'expliquer par le fait que les deux dynamiques de relaxation aux temps courts τ_{sup} et τ_{e-ph} sont difficiles à discriminer car elles ont des temps caractéristiques proches.

Concernant l'échantillon hybride (hC), nous n'avons pas observé de signal significatif aux temps longs. La dynamique de relaxation aux temps courts ajustée avec deux temps caractéristiques n'a montré qu'une légère variation par rapport à celle des particules métalliques seules. Ce qui suggère

que le taux de transfert d'un électron chaud de la particule d'argent vers le semi-conducteur pour l'échantillon (hC) est bien plus faible que celui des échantillons hybrides (hA), (hB). Ceci peut s'expliquer par la différence de morphologie de l'hybride (hC), formé d'une nano-sphère de ZnO de l'ordre de $4 - 5 \text{ nm}$, plus petite que la particule métallique ($D \approx 8 \text{ nm}$), et qui présente des effets de confinement plus importants. Par conséquent, les caractéristiques de la barrière Schottky très sensibles à la nature et la qualité de l'interface sont très différentes pour l'échantillon (hC). En supposant une plus grande densité de défauts dans les hybrides (hA) et (hB), on peut supposer que le travail de sortie pour les électrons de l'argent est plus faible car la position de l'énergie Fermi sera d'autant plus proche de la bande de conduction du semi-conducteur que les défauts seront nombreux (s'ils sont assimilable à un dopage de type n). Par ailleurs, dans les expériences effectuées en configuration $2\omega/2\omega$, nous obtenons des temps de déclin (τ_{relax}) plus élevés (figure 5. 20), ce qui pourrait s'expliquer par le fait que l'excès d'énergie de l'électron supérieur dans la configuration $2\omega/2\omega$ favorise son transfert. Nous observons ainsi un signal de la relaxation de l'électron transféré dans la bande de conduction avec un poids relatif supérieur à la relaxation électron-phonon dans la configuration $2\omega/2\omega$.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les interactions électroniques dans des nanoparticules hybrides métal-semi-conducteur ZnO-Ag. Ces systèmes sont particulièrement intéressants, car la présence d'un contact direct entre le métal et le semi-conducteur, sans molécule d'accroche à l'interface, offre la possibilité de coupler les propriétés plasmoniques du métal avec celles du semi-conducteur. Cet hybride présente aussi l'intérêt d'avoir une faible séparation spectrale entre la résonance plasmon du métal et l'énergie du gap du semi-conducteur. Nous avons tout d'abord effectué des mesures de spectroscopie pompe-sonde et de fluorescence résolues en temps, sur des échelles de temps longues, afin d'étudier la dynamique de recombinaison des porteurs du ZnO. Nous avons mis en évidence, par des mesures de changement de transmission $\Delta T/T$ et d'émission, une forte influence de l'environnement sur la dynamique de relaxation des nanoparticules de ZnO. Nous avons observé une modification des temps de relaxation d'une part, suite à l'ajout de méthanol dans la solution des nanoparticules de ZnO et d'autre part, en présence de la particule d'argent sur le ZnO. Concernant la dynamique aux temps courts, nos expériences réalisées, en régime de faible perturbation et en configuration $2\omega/2\omega$ et $\omega/2\omega$, ont permis de mettre en évidence un transfert d'électron de la particule d'argent vers le semi-conducteur avec un taux de transfert dépendant de l'énergie de pompe utilisée et de la taille des nanoparticules hybrides. Après un transfert ultra-rapide de l'électron du métal vers le semi-conducteur, que nous ne pouvons pas détecter, nous avons pu estimer un temps τ_{sup} de recombinaison de l'électron injecté dans la bande de conduction inférieur à 2 ps . Cette recombinaison pourrait être attribuée à un retour de l'électron vers la particule d'argent. Ces mesures aux temps courts ont également mis en évidence un temps T_1^h de l'ordre de quelques dizaines de picosecondes lié probablement à une relaxation vers les défauts du ZnO (surface, volume) ou vers son environnement (réactions chimiques avec des molécules et des ions). Les premières études que nous avons réalisées sur ces systèmes hybrides doivent être poursuivies par des études complémentaires afin d'analyser la complexité mis en jeu. Dans ce but, il serait intéressant de réaliser des mesures sur des échantillons hybrides purs, avec une résolution temporelle d'une dizaine de femtosecondes et dans une configuration $\omega/2\omega$. Une étude en longueur d'onde avec un dispositif totalement accordable permettrait d'étudier l'évolution du taux de

transfert de l'électron de la particule d'argent vers le semi-conducteur en fonction de l'énergie de l'impulsion de pompe, pour une sonde fixe et inversement. Il serait également intéressant d'étendre ces études aux particules hybrides métal-semi-conducteur réalisées avec des matériaux différents tels que l'or ou d'autres semi-conducteurs présentant des énergies de gap et des densités de porteurs différentes. Enfin, ces études peuvent aussi présenter un réel intérêt applicatif, notamment dans le domaine de la biologie, car les possibilités de réaliser des transferts de charge induits dans l'infrarouge (transparent pour les tissus biologiques) et la faible toxicité du ZnO peuvent s'avérer utile pour la réalisation de réactions chimiques in vivo.

Références

1. M. G. Alemseghed, T. P. A. Ruberu and J. Vela, "Controlled Fabrication of Colloidal Semiconductor–Metal Hybrid Heterostructures: Site Selective Metal Photo Deposition", *Chemistry of Materials* **23** (15), 3571-3579 (2011).
2. L. Carbone and P. D. Cozzoli, "Colloidal heterostructured nanocrystals: Synthesis and growth mechanisms", *Nano Today* **5** (5), 449-493 (2010).
3. R. Costi, A. E. Saunders and U. Banin, "Colloidal Hybrid Nanostructures: A New Type of Functional Materials", *Angewandte Chemie International Edition* **49** (29), 4878-4897 (2010).
4. P. D. Cozzoli, M. L. Curri, G. Cinzia and A. Angela, "Synthesis of TiO₂–Au Composites by Titania-Nanorod-Assisted Generation of Gold Nanoparticles at Aqueous/Nonpolar Interfaces", *Small* **2** (3), 413-421 (2006).
5. P. D. Cozzoli, T. Pellegrino and L. Manna, "Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures", *Chemical Society Reviews* **35** (11), 1195-1208 (2006).
6. A. E. Saunders, I. Popov and U. Banin, "Synthesis of Hybrid CdS–Au Colloidal Nanostructures", *The Journal of Physical Chemistry B* **110** (50), 25421-25429 (2006).
7. A. Vaneski, A. S. Susa, J. Rodríguez-Fernández, M. Berr, F. Jäckel, J. Feldmann and A. L. Rogach, "Hybrid Colloidal Heterostructures of Anisotropic Semiconductor Nanocrystals Decorated with Noble Metals: Synthesis and Function", *Advanced Functional Materials* **21** (9), 1547-1556 (2011).
8. J. Zeng, X. Wang and J. G. Hou, *Colloidal Hybrid Nanocrystals: Synthesis, Properties, and Perspectives*. (2011).
9. E. Shaviv, O. Schubert, M. Alves-Santos, G. Goldoni, R. Di Felice, F. Vallée, N. Del Fatti, U. Banin and C. Sönnichsen, "Absorption Properties of Metal–Semiconductor Hybrid Nanoparticles", *ACS Nano* **5** (6), 4712-4719 (2011).
10. O. Kulakovich, N. Strekal, A. Yaroshevich, S. Maskevich, S. Gaponenko, I. Nabiev, U. Woggon and M. Artemyev, "Enhanced Luminescence of CdSe Quantum Dots on Gold Colloids", *Nano Letters* **2** (12), 1449-1452 (2002).
11. A. O. Govorov, G. W. Bryant, W. Zhang, T. Skeini, J. Lee, N. A. Kotov, J. M. Slocik and R. R. Naik, "Exciton–Plasmon Interaction and Hybrid Excitons in Semiconductor–Metal Nanoparticle Assemblies", *Nano Letters* **6** (5), 984-994 (2006).
12. T. Pons, I. L. Medintz, K. E. Sapsford, S. Higashiya, A. F. Grimes, D. S. English and H. Mattoussi, "On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles", *Nano Letters* **7** (10), 3157-3164 (2007).
13. A. Rumyantseva, S. Kostcheev, P.-M. Adam, S. V. Gaponenko, S. V. Vaschenko, O. S. Kulakovich, A. A. Ramanenka, D. V. Guzatov, D. Korbutyak, V. Dzhagan, A. Stroyuk and V. Shvalagin, "Nonresonant Surface-Enhanced Raman Scattering of ZnO Quantum Dots with Au and Ag Nanoparticles", *ACS Nano* **7** (4), 3420-3426 (2013).
14. C. Clavero, "Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices", *Nat Photon* **8** (2), 95-103 (2014).

15. A. Furube, L. Du, K. Hara, R. Katoh and M. Tachiya, "*Ultrafast Plasmon-Induced Electron Transfer from Gold Nanodots into TiO₂ Nanoparticles*", *Journal of the American Chemical Society* **129** (48), 14852-14853 (2007).
16. T. Hirakawa and P. V. Kamat, "*Photoinduced Electron Storage and Surface Plasmon Modulation in Ag@TiO₂ Clusters*", *Langmuir* **20** (14), 5645-5647 (2004).
17. N. Liu, B. S. Prall and V. I. Klimov, "*Hybrid Gold/Silica/Nanocrystal-Quantum-Dot Superstructures: Synthesis and Analysis of Semiconductor–Metal Interactions*", *Journal of the American Chemical Society* **128** (48), 15362-15363 (2006).
18. M. D. L. Ruiz Peralta, U. Pal and R. S. Zeferino, "*Photoluminescence (PL) Quenching and Enhanced Photocatalytic Activity of Au-Decorated ZnO Nanorods Fabricated through Microwave-Assisted Chemical Synthesis*", *ACS Applied Materials & Interfaces* **4** (9), 4807-4816 (2012).
19. Z. W. Seh, S. Liu, M. Low, S.-Y. Zhang, Z. Liu, A. Mlayah and M.-Y. Han, "*Janus Au-TiO₂ Photocatalysts with Strong Localization of Plasmonic Near-Fields for Efficient Visible-Light Hydrogen Generation*", *Advanced Materials* **24** (17), 2310-2314 (2012).
20. V. Subramanian, E. E. Wolf and P. V. Kamat, "*Catalysis with TiO₂/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration*", *Journal of the American Chemical Society* **126** (15), 4943-4950 (2004).
21. Y. Zheng, L. Zheng, Y. Zhan, X. Lin, Q. Zheng and K. Wei, "*Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis*", *Inorganic Chemistry* **46** (17), 6980-6986 (2007).
22. H. Y. Lin, C. L. Cheng, Y. Y. Chou, L. L. Huang, Y. F. Chen and K. T. Tsen, "*Enhancement of band gap emission stimulated by defect loss*", *Optics Express* **14** (6), 2372-2379 (2006).
23. K. Wu, W. E. Rodríguez-Córdoba, Y. Yang and T. Lian, "*Plasmon-Induced Hot Electron Transfer from the Au Tip to CdS Rod in CdS-Au Nanoheterostructures*", *Nano Letters* **13** (11), 5255-5263 (2013).
24. P. V. Kamat, "*Quantum Dot Solar Cells. Semiconductor Nanocrystals as Light Harvesters[†]*", *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (48), 18737-18753 (2008).
25. Y. Shemesh, J. E. Macdonald, G. Menagen and U. Banin, "*Synthesis and Photocatalytic Properties of a Family of CdS-PdX Hybrid Nanoparticles*", *Angewandte Chemie International Edition* **50** (5), 1185-1189 (2011).
26. M. T. Sheldon, P.-E. Trudeau, T. Mokari, L.-W. Wang and A. P. Alivisatos, "*Enhanced Semiconductor Nanocrystal Conductance via Solution Grown Contacts*", *Nano Letters* **9** (11), 3676-3682 (2009).
27. J. Lee, A. O. Govorov, J. Dulka and N. A. Kotov, "*Bioconjugates of CdTe Nanowires and Au Nanoparticles: Plasmon–Exciton Interactions, Luminescence Enhancement, and Collective Effects*", *Nano Letters* **4** (12), 2323-2330 (2004).
28. J. Lee, T. Javed, T. Skeini, A. O. Govorov, G. W. Bryant and N. A. Kotov, "*Bioconjugated Ag Nanoparticles and CdTe Nanowires: Metamaterials with Field-Enhanced Light Absorption*", *Angewandte Chemie International Edition* **45** (29), 4819-4823 (2006).

29. H. Y. Lin, Y. F. Chen, J. G. Wu, D. I. Wang and C. C. Chen, "*Carrier transfer induced photoluminescence change in metal-semiconductor core-shell nanostructures*", Applied Physics Letters **88** (16), - (2006).
30. Y. Fedutik, V. Temnov, U. Woggon, E. Ustinovich and M. Artemyev, "*Exciton-Plasmon Interaction in a Composite Metal-Insulator-Semiconductor Nanowire System*", Journal of the American Chemical Society **129** (48), 14939-14945 (2007).
31. T. Mokari, E. Rothenberg, I. Popov, R. Costi and U. Banin, "*Selective Growth of Metal Tips onto Semiconductor Quantum Rods and Tetrapods*", Science **304** (5678), 1787-1790 (2004).
32. C. Pacholski, A. Kornowski and H. Weller, "*Site-Specific Photodeposition of Silver on ZnO Nanorods*", Angewandte Chemie **116** (36), 4878-4881 (2004).
33. M. Achermann, "*Exciton-Plasmon Interactions in Metal-Semiconductor Nanostructures*", The Journal of Physical Chemistry Letters **1** (19), 2837-2843 (2010).
34. M. J. Berr, A. Vaneski, C. Mauser, S. Fischbach, A. S. Sussha, A. L. Rogach, F. Jäckel and J. Feldmann, "*Delayed Photoelectron Transfer in Pt-Decorated CdS Nanorods under Hydrogen Generation Conditions*", Small **8** (2), 291-297 (2012).
35. L. Carbone, A. Jakab, Y. Khalavka and C. Sönnichsen, "*Light-Controlled One-Sided Growth of Large Plasmonic Gold Domains on Quantum Rods Observed on the Single Particle Level*", Nano Letters **9** (11), 3710-3714 (2009).
36. R. Costi, A. E. Saunders, E. Elmaleh, A. Salant and U. Banin, "*Visible Light-Induced Charge Retention and Photocatalysis with Hybrid CdSe-Au Nanodumbbells*", Nano Letters **8** (2), 637-641 (2008).
37. P. D. Cozzoli, M. L. Curri and A. Agostiano, "*Efficient charge storage in photoexcited TiO₂ nanorod-noble metal nanoparticle composite systems*", Chemical Communications (25), 3186-3188 (2005).
38. D. Mongin, E. Shaviv, P. Maioli, A. Crut, U. Banin, N. Del Fatti and F. Vallée, "*Ultrafast Photoinduced Charge Separation in Metal-Semiconductor Nanohybrids*", ACS Nano **6** (8), 7034-7043 (2012).
39. R. L. House, B. P. Mehl, J. R. Kirschbrown, S. C. Barnes and J. M. Papanikolas, "*Characterizing the Ultrafast Charge Carrier Trapping Dynamics in Single ZnO Rods Using Two-Photon Emission Microscopy*", The Journal of Physical Chemistry C **115** (21), 10806-10816 (2011).
40. E. Gür, S. Tüzemen, K. Meral and Y. Onganer, "*Oxygen deficiency effects on recombination lifetime and photoluminescence characteristics of ZnO thin films; correlation with crystal structure*", Applied Physics A **94** (3), 549-554 (2009).
41. A. van Dijken, J. Makkinje and A. Meijerink, "*The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnO particles*", Journal of Luminescence **92** (4), 323-328 (2001).
42. X. Xu, C. Xu, Z. Shi, C. Yang, B. Yu and J. Hu, "*Identification of visible emission from ZnO quantum dots: Excitation-dependence and size-dependence*", Journal of Applied Physics **111** (8), 083521 (2012).

43. R. Yukawa, S. Yamamoto, K. Ozawa, M. Emori, M. Ogawa, S. Yamamoto, K. Fujikawa, R. Hobara, S. Kitagawa, H. Daimon, H. Sakama and I. Matsuda, "*Electron-hole recombination on ZnO(0001) single-crystal surface studied by time-resolved soft X-ray photoelectron spectroscopy*", Applied Physics Letters **105** (15), 151602 (2014).
44. H. Zeng, G. Duan, Y. Li, S. Yang, X. Xu and W. Cai, "*Blue Luminescence of ZnO Nanoparticles Based on Non-Equilibrium Processes: Defect Origins and Emission Controls*", Advanced Functional Materials **20** (4), 561-572 (2010).
45. A. Arbouet, C. Voisin, D. Christofilos, P. Langot, N. D. Fatti, F. Vallée, J. Lermé, G. Celep, E. Cottancin, M. Gaudry, M. Pellarin, M. Broyer, M. Maillard, M. P. Pileni and M. Treguer, "*Electron-Phonon Scattering in Metal Clusters*", Physical Review Letters **90** (17), 177401 (2003).
46. L. J. Brillson and Y. Lu, "*ZnO Schottky barriers and Ohmic contacts*", Journal of Applied Physics **109** (12), 121301 (2011).

Conclusion

Ce travail de thèse a été consacré à l'étude de la réponse électronique et vibrationnelle de nano-systèmes métalliques, bimétalliques et hybrides (métal-diélectrique et métal/semi-conducteur). Trois axes principaux ont été développés. Le premier concernait la dynamique du transfert d'énergie du gaz d'électrons vers le réseau dans des nano-triangles d'argent 2D. Le second était dédié à l'étude des modes de vibration acoustiques de nano-bipyramides d'or et de nano-sphères métalliques et plus particulièrement à celle de l'impact d'un dépôt d'argent pour l'un et de l'encapsulation par de la silice pour l'autre sur leurs modes de vibration. Le troisième portait sur l'étude des propriétés photo-physiques de nano-systèmes hybrides métal/semi-conducteur, et plus particulièrement sur l'influence du couplage entre les deux parties du nano-objet sur son comportement dynamique.

La dynamique électronique se déroulant sur des échelles de temps très courtes (de l'ordre de la centaine femtosecondes à la centaine de picosecondes), ces études ont été réalisées avec une technique pompe-sonde utilisant une source laser femtoseconde commerciale (Chameleon Ultra II), accordable en longueur d'onde de 680 nm à 1080 nm et délivrant des impulsions de 140 fs (cadencées à 80 MHz) qui peuvent être doublées en fréquence dans un cristal non-linéaire. Nous disposons ainsi d'un système pompe-sonde à forte résolution temporelle avec un excellent rapport signal à bruit (capable de mesurer des variations de transmission relative, $\Delta T/T$, proche de 10^{-7}).

Les études sur la relaxation du gaz d'électrons chaud vers le réseau cristallin dans les nano-triangles d'argent de faible épaisseur portent sur l'impact du confinement électronique dans les nano-systèmes métalliques bidimensionnels. Des études réalisées précédemment sur les échanges d'énergie électrons-réseau dans les nanoparticules sphériques, en régime de faible perturbation, ont montré que les temps de couplage électron-phonon diminuaient fortement pour des diamètres inférieurs à 10 nm en raison d'effets de surface. Pour observer d'éventuels effets de forme, nous avons étendu ces études sur des nano-systèmes métalliques bidimensionnels. Nous avons observé une accélération des interactions électron-phonon résultant du confinement unidimensionnel et montré qu'elle était gouvernée seulement par la plus petite dimension ($< 10\text{nm}$), indépendamment des autres dimensions spatiales et non par le rapport surface sur volume qui est généralement proposé comme étant le paramètre pertinent de l'accélération des pertes d'énergie des électrons vers le réseau. Ces résultats ouvrent de nouvelles perspectives dans la compréhension et la modélisation des effets de surface sur la dynamique des échanges d'énergie électron-réseau et nécessitent d'être étendus vers d'autres métaux nobles ainsi que sur des systèmes 1D (nano-bâtonnets, nano-fils,...).

Nous avons ensuite effectué des études sur les modes de vibration acoustiques de nano-objets métalliques, bimétalliques et métal-diélectrique. Dans le cas des bipyramides d'or, nous avons tout d'abord étudié les modes longitudinaux et le mode radial, notamment la dépendance en taille des périodes et des amplitudes relatives des modes de vibration. Ces études ont été étendues sur ces nano-objets recouverts d'argent dans le but de suivre l'évolution de leur réponse acoustique en fonction de la quantité d'argent déposée. Nous avons observé d'une part, une évolution non triviale des périodes de vibration du mode longitudinal fondamental et de son harmonique, notamment pour de faibles dépôts, et d'autre part, une augmentation de l'amplitude du mode radial par rapport au mode fondamental longitudinal tandis que dans un même temps, l'amplitude de l'harmonique du mode longitudinal chutait fortement à mesure que la quantité d'argent déposée augmentait, traduisant un changement de morphologie. Ces études ont été accompagnées de simulations

numériques basées sur une décomposition en éléments finis qui ont montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. Ce type de nano-système présente un fort potentiel dans la réalisation de nano-balances. En effet, la visualisation des modes longitudinaux et transverses nous a permis d'analyser optiquement la quantité et la nature non uniforme de la répartition du dépôt d'argent sur la surface. Dans le cas des nano-objets cœur-coquille Ag@SiO_2 (synthétisés par deux méthodes différentes) et Au@SiO_2 , nous avons étudié l'évolution de la période du mode de respiration en fonction de l'épaisseur de la coquille de silice. En se basant sur des résultats obtenus par L. Saviot et A. Crut, nous avons pu obtenir des informations sur la nature du contact mécanique pour chaque échantillon étudié et mis en évidence qu'un ligand servant pour l'accroche de la silice permettait un meilleur contact mécanique qu'un autre pour lequel de nombreux échantillons ont montré un faible couplage mécanique à l'interface métal-diélectrique. L'étude par des méthodes optiques des modes de vibration nous permet ainsi de sonder la nature du contact mécanique à l'interface des deux composants, information qui est inaccessible par d'autres méthodes notamment les techniques d'imagerie.

Puis, nous nous sommes intéressés aux échanges de charges et d'énergie dans des nano-systèmes hybrides métal/semi-conducteur. Pour cela, nous avons étudié des systèmes formés d'une particule d'argent en contact direct avec le semi-conducteur (bâtonnet ou sphéroïde de ZnO). L'utilisation de ces deux matériaux a été motivée par la faible séparation spectrale entre la résonance plasmon du métal et le gap du semi-conducteur. La possibilité d'obtenir des échantillons de semi-conducteur et de métal seuls a permis d'étudier les modifications des propriétés intrinsèques de chaque composant sous l'influence de l'autre élément. Nous avons ainsi mis en évidence, par des mesures d'absorption transitoires et de fluorescence, que la dynamique électronique et la luminescence du ZnO étaient fortement influencées par l'environnement local. Si l'ajout de méthanol montra une accélération de la composante longue du signal du ZnO, la présence d'une nanoparticule d'argent sur sa surface (particules hybrides) révéla, elle aussi, un changement dans les voies empruntées lors de la désexcitation électronique de la partie ZnO de l'échantillon hybride. Nos mesures ont permis de mettre en évidence, pour la première fois dans ce type d'échantillon hybride, un transfert d'électron de la particule d'argent vers la bande de conduction du ZnO. Nous avons ainsi pu observer deux dynamiques de relaxation supplémentaires qui pourraient être attribuées d'une part, au retour de l'électron injecté dans le ZnO vers la particule d'argent, avec un temps caractéristique de l'ordre de 1 ps et d'autre part, à des transitions mettant en jeu des défauts du ZnO, ou à une réaction chimique avec l'environnement proche, sur des temps de l'ordre de 10 ps . De nombreuses études complémentaires sur ces systèmes métal/semi-conducteur restent encore à faire pour élucider plus précisément les mécanismes mis en jeu lors de la relaxation de ces nano-objets. Néanmoins, nos premiers résultats sont encourageants pour certaines perspectives, comme par exemple la stimulation de réactions chimiques *in vivo* avec de structures de faible toxicité associées à une source de lumière infrarouge.

Etude des propriétés électroniques et vibrationnelles de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie femtoseconde.

Résumé :

Ce travail a porté sur l'étude expérimentale de la dynamique électronique et vibrationnelle de nano-objets métalliques et hybrides par spectroscopie pompe-sonde femtoseconde.

L'étude de la dynamique des échanges d'énergie électrons-réseau dans des systèmes métalliques bidimensionnels nous a permis de mettre en évidence une accélération du transfert d'énergie entre électrons et phonons due au confinement. Cette accélération est gouvernée par la plus petite dimension des nano-objets étudiés (nano-triangles d'argent 2D) lorsque celle-ci devient inférieure à environ 10 nm.

Nous avons aussi étudié la dynamique vibrationnelle de nanoparticules métalliques, bimétalliques et métal-diélectrique. Nous nous sommes intéressés aux modes de vibration longitudinaux et radiaux de bipyramides d'or en fonction de leurs dimensions, et à leurs évolutions consécutives à un dépôt d'argent. Une forte sensibilité des périodes et des amplitudes de vibration à de faibles dépôts a été mise en évidence. L'étude de l'évolution des modes de vibration de nano-objets de type cœur-coquille (argent-silice et or-silice) nous a permis d'obtenir des informations sur la qualité du contact mécanique à l'interface métal-diélectrique.

Enfin, nous avons étudié les interactions électroniques dans des nano-systèmes hybrides métal/semi-conducteur (ZnO-Ag), et plus particulièrement les transferts de charge et les échanges d'énergie entre les deux composants. Nous avons montré la forte influence de l'environnement sur la dynamique électronique du ZnO et mis en évidence un transfert d'électron, photo-induit par une impulsion infrarouge, de la particule métallique vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Mots-clés :

Spectroscopie pompe-sonde femtoseconde
Nanoparticules métalliques Nano-systèmes hybrides
Interaction électron-phonon Vibrations acoustiques
Transfert d'électrons

Study of electronic and vibrational properties of metallic and hybrid nano-objects using femtosecond spectroscopy.

Abstract :

Electronic and vibrational dynamics have been studied in metallic and hybrid nano-object using femtosecond time-resolved spectroscopy.

The study of electron-lattice energy exchanges in two-dimensional metallic systems showed an acceleration of the energy transfer between electrons and phonons due to confinement. This acceleration is governed by the smallest dimension of the nano-objects (2D-silver nano triangles) when it becomes smaller than 10 nm.

We also studied the vibrational dynamics of metallic nanoparticles, bimetallic and metal-dielectric. We investigated the longitudinal and radial modes of vibration of gold bipyramids which depend on their size, and studied their evolution under silver deposition. A high sensitivity of periods and amplitudes for small deposition were demonstrated. Our work on the evolution of acoustic vibrations of core-shell nano-objects (silver-silica and gold-silica) allowed us to obtain information on the quality of mechanical contact at the metal-dielectric interface.

Finally, we studied the electronic interactions in hybrid metal / semiconductor (ZnO-Ag) nano-systems, and especially the charge transfer and energy exchanges between the two components. We showed a strong influence of the environment on the electron dynamics of ZnO and proved the existence of an electron transfer, photo-induced by an infrared pulse, from the metal particle to the semiconductor conduction band.

Keywords :

Femtosecond Pump-probe spectroscopy
Metals nanoparticles Hybrid nanosystems
Electron-phonon interaction Acoustic vibrations
Electron transfer